

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02219892
 PUBLICATION DATE : 03-09-90

APPLICATION DATE : 22-02-89
 APPLICATION NUMBER : 01042721

APPLICANT : KAWAMURA INST OF CHEM RES;

INVENTOR : KURIYAMA TAKESHI;

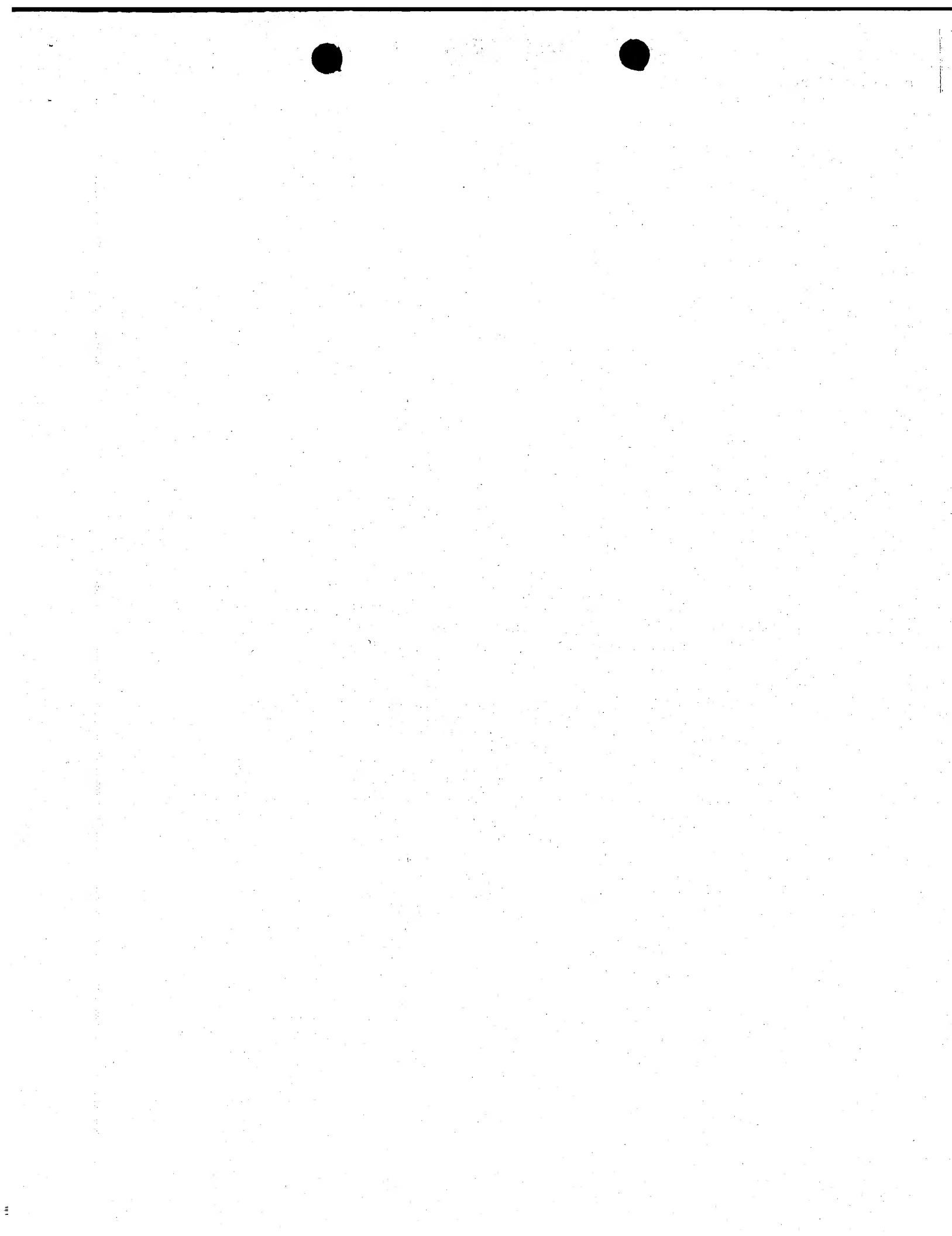
INT.CL. : C09K 19/54 C09K 19/12 C09K 19/20
 C09K 19/46 G02F 1/13 G02F 1/137

TITLE : FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL
 COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To improve response characteristics and orientation and to make it possible to exhibit a chiral smectic phase in a wide temp. range including room temp. by adding a specified chiral dopant in a smectic C parent liq. crystal consisting of a medium-temp. range parent liq. crystal.

CONSTITUTION: 1-60wt.% chiral dopant contg. 10wt.% or more compd. of formula I [wherein R^a is a 2-10C alkyl; R^b is a 1-10C alkyl; I is 0-10; Z^a is -O-, -COO- or -OCO- and when it is a single crystal and Z^a is -O- or -COO-, I is 1-10; C* and C** are each an asymmetric carbon atom of (R) or (S) configuration; X is a central skeleton part of a liq. crystal molecule of formula II] is incorporated in a smectic C parent liq. crystal consisting of a medium-temp. range parent liq. crystal which is a liq. crystal compd. (i) with a cyclic structure exhibiting a smectic C phase, a liq. crystal compd. (ii) with a tricyclic structure contg. a cyclohexyl ring exhibiting a smectic C phase or a compd. (iii) which contains a homolog wherein the number of C atoms or the structure of the alkyl chain of the component (i) or (ii) is different, is optically inactive and may be monotropic in a temp. range with an arbitrary temp. width of 1°C or wider at 10°C or higher.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-219892

⑫ Int. Cl.

C 09 K 19/54
19/12
19/20

識別記号

厅内整理番号

B 6516-4H
6516-4H
6516-4H*

⑬ 公開 平成2年(1990)9月3日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全43頁)

⑭ 発明の名称 強誘電性液晶組成物

⑮ 特願 平1-42721

⑯ 出願 平1(1989)2月22日

⑰ 発明者 竹原 貞夫 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-101

⑰ 発明者 大沢 政志 千葉県佐倉市城内町76-2

⑰ 発明者 中村 佳代子 千葉県鎌ヶ谷市鎌ヶ谷1-7-18-507

⑰ 発明者 東海林 忠生 千葉県佐倉市王子台6-36-13

⑰ 発明者 小川 洋 千葉県船橋市古作町485

⑰ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

⑰ 出願人 財団法人川村理化学研究所 千葉県佐倉市坂戸631番地

⑰ 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

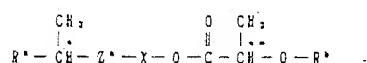
明 碑 書

1. 発明の名称

強誘電性液晶組成物

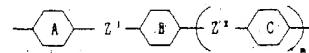
2. 特許請求の範囲

1. (1)光学的に不活性で、10°C以上における任意の1度以上の温度巾の範囲でモノトロピックであってもよい、(a)2環構造のスマクチャックC相を示す液晶化合物、(b)シクロヘキシル環を有する3環構造のスマクチャックC相を示す液晶化合物、又は(c)上記(a)又は(b)の化合物のアルキル基の炭素原子数又は構造のみが異なった同族体、を含有するスマクチャックC相を示す液晶組成物に、(2)キラルドーパントを添加して成る強誘電性液晶組成物であって、キラルドーパントが一般式(A)

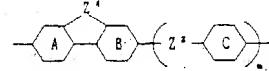


(式中、R¹は炭素原子数2~10のアルキル基を表わし、R²は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、Z¹は-O-又は-COO-を表わす。

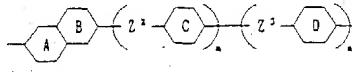
C¹及びC²は各々独立的に(R)配置又は(S)配置の不斉炭素原子を表わす。Xは一般式(B)



一般式(C)



又は一般式(D)



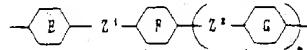
(式中、—A—、—B—、—C—及び—D—は、各々独立的に飽和又は不飽和の

5員環又は6員環の炭化水素環を表わすが、環中の任意の1~2個の-CH=は、-H-又は-C=に置換されても良く、また、環中の任意の1~2個の-CH₂-は、-O-、-S-、-NH-、

特開平2-219892 (2)

室温を含む広い温度範囲でキラルスメクチック C 相を示す強誘電性液晶組成物。

2. Xが一般式 (E)



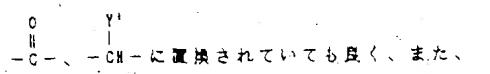
(式中、 ---B--- 、 ---P--- 及び ---G---

は各々独立的に $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$ 、 $\text{---C}_6\text{H}_3\text{Y}^1\text{---}$ 、
 $\text{---C}_6\text{H}_2\text{N---}$ 、 $\text{---C}_6\text{H}_2\text{N---}$ 、
 $\text{---C}_6\text{H}_2\text{O---}$ 、 $\text{---C}_6\text{H}_2\text{S---}$ 、 $\text{---C}_6\text{H}_2\text{N---}$

又は $\text{---C}_6\text{H}_3\text{Y}^1\text{---}$ を表わし、 Y^1 及び Y^2 は各々独

立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子又はシアノ基を表わすが、 Y^1 と Y^2 が同時に水素原子を表わすことはない。 Z^1 、 Z^2 及び m は請求項 1 記載のものと同じものを表わす。)

で表わされる中心骨格 (コア) 部分である請求項 1 記載の強誘電性液晶組成物。

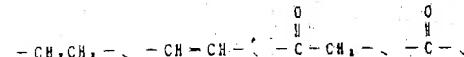


現中の任意の 1 ~ 2 個の ---CH--- は $\text{---C}=\text{O}$ に置換

されていても良い。 Y^1 はフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基を表わし、 Z^1 、 Z^2 又は Z^3 は各々独立的に単結合、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---OCCH_3--- 、 ---CBOCH_3--- 、



$\text{---S---C}=\text{O}$ 又は ---CH---CH--- を表わし、 Z^4 は $\text{---CH}_2\text{---}$ 、



$\text{---CH}_2\text{---C}=\text{O}$ 、 ---S--- 、又は ---O--- を表わし、 m 及び n は各々独立的に 0 又は 1 を表わす。)

で表わされる液晶性分子の中心骨格 (コア) 部分を表わす。)

で表わされる化合物を含有することを特徴とする。

3. 等方性液体状態からの冷却時において、3

度以上 30 度未満の温度幅を有するキラルネマチック相を経由し、該キラルネマチック相からより低温側の相に相転移する温度から、該相転移温度の 1 度高温側までにおける温度域において、該キラルネマチック相における螺旋ピッチが 3 μm 以上である請求項 1 又は 2 記載の強誘電性液晶組成物。

4. キラルネマチック相からの冷却時において、1 度以上 30 度未満の温度幅を有するスメクチック A 相を経由し、キラルスメクチック C 相に相転移する請求項 3 記載の強誘電性液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気光学的表示材料として有用な新規液晶組成物に関するもので、特に強誘電性を有する液晶材料を提供するものであり、従来の液晶材料と比較して、特に応答性、メモリー性にすぐれた液晶表示素子への利用可能性を有する液晶材料を提供するものである。

(従来技術)

現在、広く用いられている液晶表示素子は主にネマチック液晶を利用した TN 型と呼ばれるものであって、多くの長所・利点を有しているもののその応答性においては、CRT などの発光型の表示方式と比較すると、格段に遅いという大きな欠点があった。TN 型以外の液晶表示方式も多く検討されているが、その応答性における改善はなかなかされていない。

ところが、強誘電性スメクチック液晶を利用した液晶デバイスでは、従来の TN 型液晶表示素子の 100 ~ 1000 倍の高速応答が可能で、かつ多安定性を有するため、電源を切っても表示の記憶が得られる (メモリー効果) ことが、最近明らかになった。このため、光シャッターやプリンターへッド、薄型テレビ等への利用可能性が極めて大きく、現在、各方面で実用化に向けて開発研究がなされている。

強誘電性液晶は、液晶相としてはチルト系のキラルスメクチック相に属するものであるが、その

中でも、実用的に望ましいものは、最も粘度の低いキラルスマクチックC(以下、SC⁺と省略する。)相と呼ばれるものである。

(発明が解決しようとする課題)

SC⁺相を示す液晶化合物(以下、SC⁺化合物という。)はこれまでにも検討されてきており、既に数多くの化合物が合成されている。しかしながら、これらのSC⁺化合物には単独では強誘電性液晶表示用光スイッチング素子として用いるための以下の条件、即ち、

(イ) 室温を含む広い温度範囲で強誘電性を示すこと

(ロ) 高温域において適当な相系列を有すること

(ハ) 特にキラルノマチック(以下、N⁺と省略する。)相において長い螺旋ピッチを示すこと

(ニ) 適当なチルト角を持つこと

(ホ) 粘性が小さいこと

(ヘ) 自発分極がある程度以上大きな値であること

いる。(ノマチック(以下、Nと省略する。)液晶に光学活性物質を添加して生じる螺旋ピッチを任意の長さに調整することは既に公知の技術である。)しかし、これらの技術によっては良好な配向性は得られるものの、高速応答性が得られるわけではなかった。

高速応答性を示すには、例えば、第12回液晶討論会における特別講演(同討論会予稿集P.98)で示されているように、低粘性のスマクチックC(以下、SCと省略する。)相を示す母体の液晶組成物(以下、SC母体液晶という。)に、自発分極(以下、Psと省略する。)の大きいSC⁺化合物を添加する方式が優れている。この方式によれば、螺旋を生じさせる光学活性化合物の割合が少なくなるため、螺旋ピッチは比較的長くなるが、配向性が良好となるほど螺旋ピッチを長くしようとすると光学活性化合物の添加量を少量にする必要があり、そのため自発分極が小さくなりすぎ、高速応答性が得られなくなってしまう問題点があった。

さらに

(ト) (ロ) 及び (ハ) の結果として良好な配向を示すこと

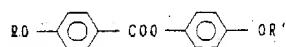
(チ) (ホ) 及び (ヘ) の結果として、高速の応答性を示すこと

をすべて満足するようなものは知られていなかった。

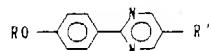
そのため、現在では、SC⁺相を示す液晶組成物(以下、SC⁺液晶組成物という。)が検討用等に用いられているのが、実情である。

良好な配向性を得るためにには、例えば、特開昭61-153623号公報等に示されているように、SC⁺相の高温域にN⁺相を有する液晶において、N⁺相の螺旋ピッチの長さを大きくする方法が一般的に有力である。この場合にSC⁺相とN⁺相の中間の温度域にスマクチックA(以下、SAと省略する。)相を有する場合に配向はより良好となり、螺旋ピッチを大きくするには、左螺旋を生じさせる光学活性物質と、右螺旋を生じさせる光学活性化合物を組み合せて用いればよいことも知られて

また、SC母体液晶としてこれまで用いられたものは、例えば、ジャパン・ディスプレイ'86講演予稿集(352ページ)又は特開昭62-583号公報に記載されている。



(R, R'はアキラルなアルキル基を表わす。)



(R, R'は上記と同様。)

の如く、化合物自身又はその同族体が、SC相を示すものに限られるか、又はそれに加えて分子長軸に対して垂直方向に強いダイポール(分極)を示すような液晶化合物を添加した組成物であり、SC相の温度範囲を広く保つと粘性が大きくなり、粘性を小さくするとSC相の温度範囲が狭くなるという問題点があった。

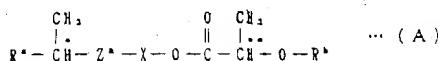
従って、従来技術では良好な配向性と高速応答性を同時に実現するのは困難なことであった。

本発明が解決しようとする課題は、高速応答性

及び配向性においてともに充分に満足できる強誘電性液晶組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記課題を解決するために、以下に示す中温域母体液晶から成るSC母体液晶に、一般式(A)



で表わされる光学活性化合物の少なくとも1種を構成成分として含有するキラルドーパントを添加して成る室温を含む広い温度範囲でSC相を示すSC液晶組成物を提供する。

一般式(A)において、R^{*}は炭素原子数2～10のアルキル基を表わし、R^{*}は炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、Z^{*}は-O-又は-COO-を表わす、C^{*}及びC^{**}は各々独立的に(R)配置又は(S)配置の不齊炭素原子を表わす。Xは一般式(B)

環中の任意の1～2個の-CH-は- $\text{C}(=\text{Y}^1)\text{Y}^2$ -に置換

されていても良い。Y¹はフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基を表わし、Z¹、Z²又はZ³は各々独立的に単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₃-、-CH₂CH₃-、

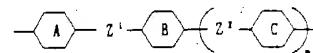
-C≡C-、-C(=O)-CH₃-、-CH₂-C(=O)-、-C(=O)-S-、

-S-C(=O)-又は-CH-C(=O)-を表わし、Z¹は-CH₂-、-CH₂CH₃-、-CH=CH-、-C(=O)-CH₂-、-C(=O)-、

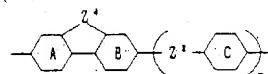
-CH₂-C(=O)-、-S-、又は-O-を表わし、m及びnは各々独立的に0又は1を表わす。)

で表わされる液晶性分子の中心骨格(コア)部分を表わす。

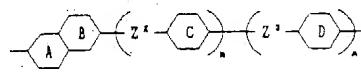
特に好みしくは、一般式(A)において、Xが一般式(E)



一般式(C)



又は一般式(D)



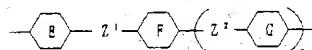
(式中、--、--、--及び

--は、各々独立的に飽和又は不飽和の

5員環又は6員環の炭化水素環を表わすが、環中

の任意の1～2個の-CH-は、-N-又は-C-に置換されていても良く、また、環中の任意の1～2個の-CH-は、-O-、-S-、-NH-、

-C-、-CH-に置換されていても良く、また、



(式中、--、--及び--

は各々独立的に--、--、--

--、--、--、--又は--を表わし、Y¹及びY²は各々独

立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子又はシアノ基を表わすが、Y¹とY²が同時に水素原子を表わすことはない。Z¹、Z²及びmは前記と同じものを表わす。)

で表わされる化合物である。

本発明で使用するSC母体液晶は、そのSC相の高溫側において、降溫時に、

(イ) I(等方性液体)相→N相→SA相→SC相の相系列を有するもの

特開平2-219892 (5)

(ロ) I 相 → S A 相 → S C 相 の相系列を有するもの

(ハ) I 相 → N 相 → S C 相 の相系列を有するもの

又は

(ニ) I 相 → S C 相 の相系列を有するもののいずれかの相系列を有するものが用いられるが、(イ)～(ニ)の選択は、同時に用いるキラルドーパントによって異なる。最も实用性のあるのは(イ)であり、キラルドーパントのネマチック性(S C 母体液晶に添加した場合に、N* 相の温度範囲を広げ、S A 相の温度範囲を狭くしやすい傾向)が強い場合には(ロ)を、キラルドーパントのスマクチックA性(S C 母体液晶に添加した場合に、S A 相の温度範囲を広げ、N* 相の温度範囲を狭くしやすい傾向)が強い場合には(ハ)を、また、S C 性が弱く、N* 相やS A 相の温度範囲を広げやすい場合には(ニ)を用いるのが、最も適している。重要であるのはS C* 液晶組成物とした場合の相系列であって、一般的には、I

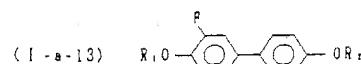
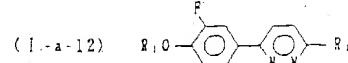
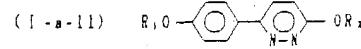
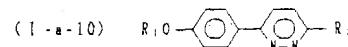
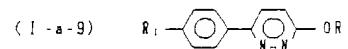
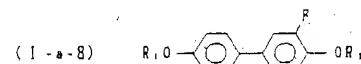
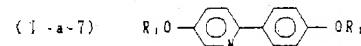
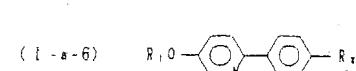
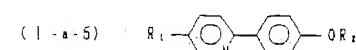
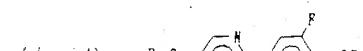
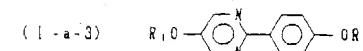
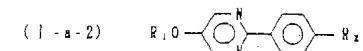
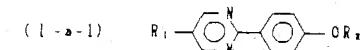
→ N* → S A → S C* の相系列が配向の点で有利である。一方、I → N* → S C* の相系列も配向制御方法によっては、より良好な配向を示す場合もあり、また、大きなチルト角が得やすいので、ゲスト・ホスト方式などには適している。

ここでいう中温域母体液晶とは、それを構成する液晶化合物が、光学的に不活性であり、2環又は3環構造であって、3環構造の場合には、少なくとも1環はシクロヘキシル環であって、S C 相を示す化合物又は、そのアルキル鎖の炭素原子数、形状のみが異った同族体から成り、その同族体中の少なくとも1種の化合物は10°C以上における任意の1°C以上の温度巾の範囲でモノトロピックでもよいS C 相を示す化合物である。ただし、3環構造の場合には、S C 相の上限温度が90°C未満である液晶であり、10°C～80°Cにおける任意の10°C以上の温度巾でモノトロピックでもよいS C 相を示すものである。

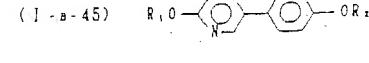
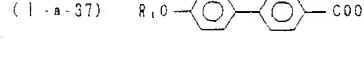
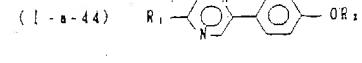
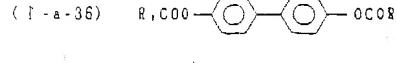
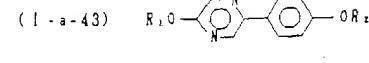
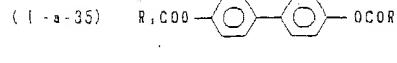
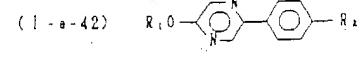
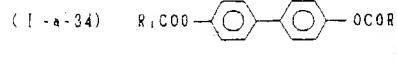
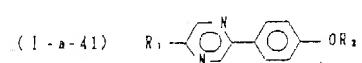
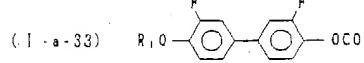
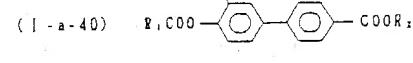
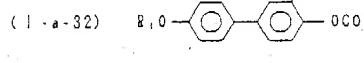
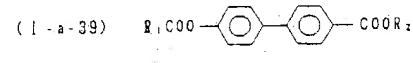
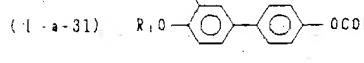
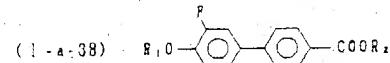
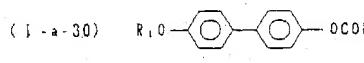
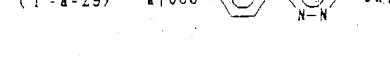
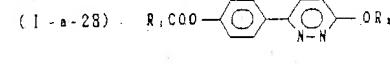
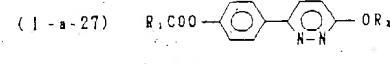
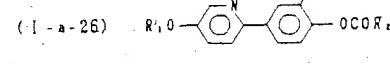
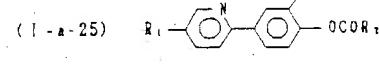
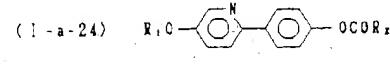
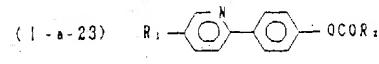
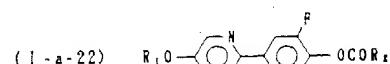
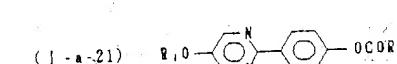
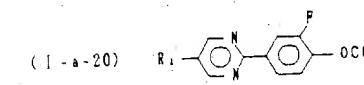
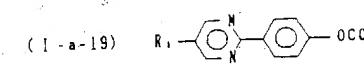
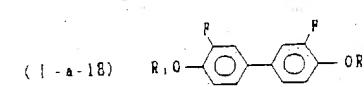
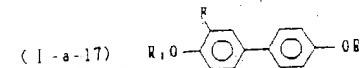
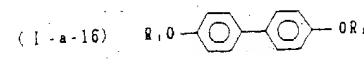
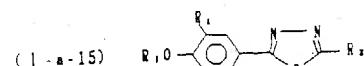
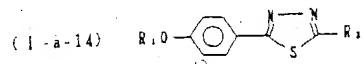
中温域母体液晶として用いられる化合物の代表的なものを以下に掲げる。ただし、以下に示す一

般式において、R₁，R₂ は各々独立的に炭素原子数1～18のアルキル基を表わす。

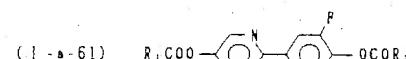
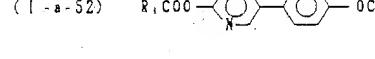
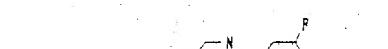
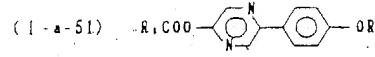
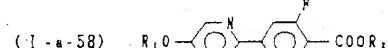
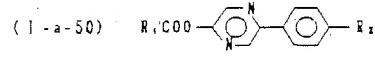
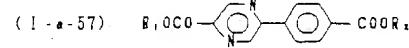
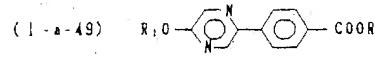
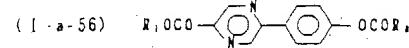
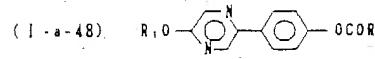
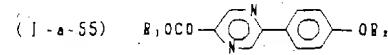
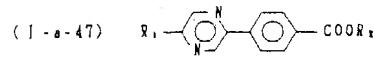
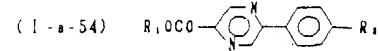
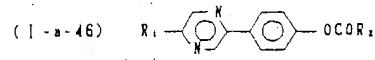
(I-a)



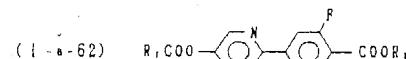
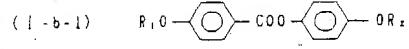
特開平2-219892 (6)



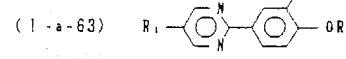
特開平2-219892 (7)



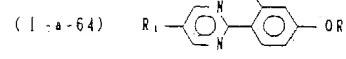
(I-b)



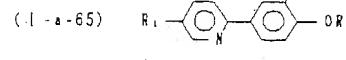
(I-b-2)



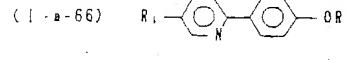
(I-b-3)



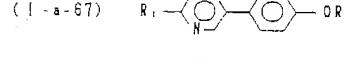
(I-b-4)



(I-b-5)



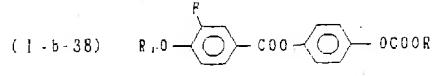
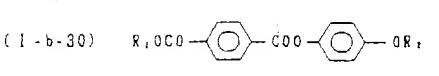
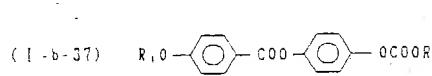
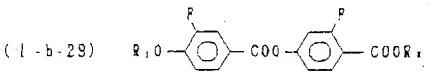
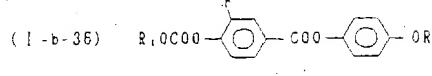
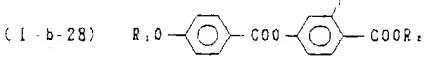
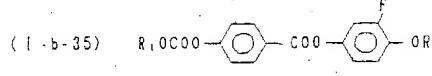
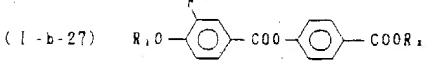
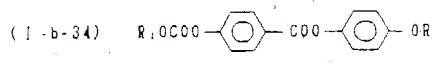
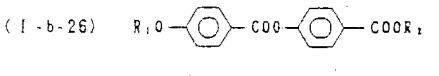
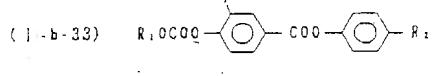
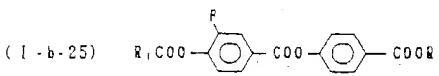
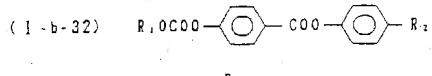
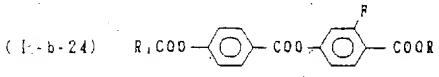
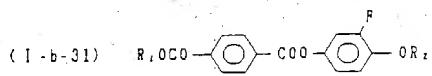
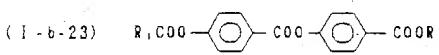
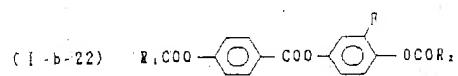
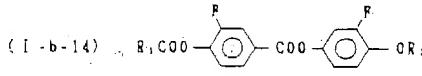
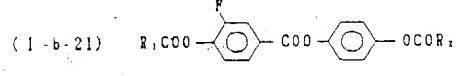
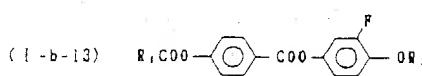
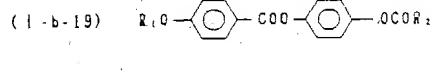
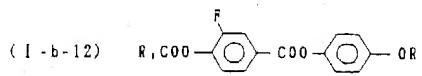
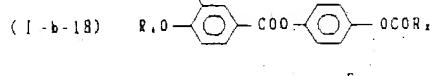
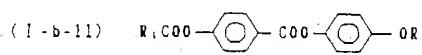
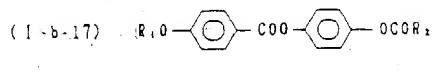
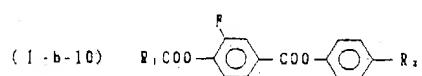
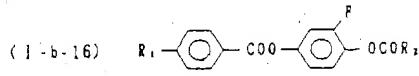
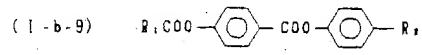
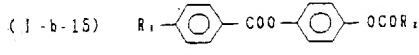
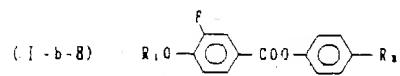
(I-b-6)



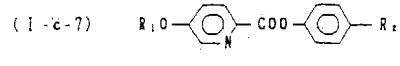
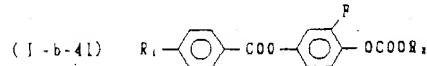
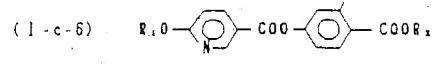
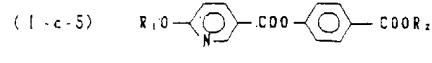
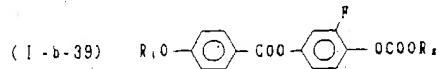
(I-b-7)



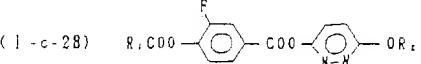
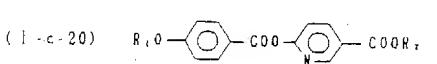
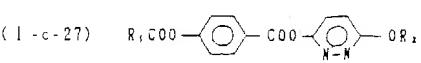
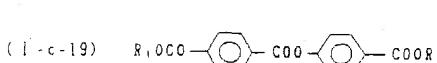
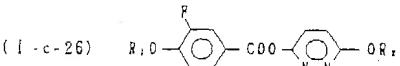
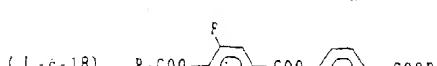
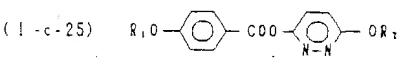
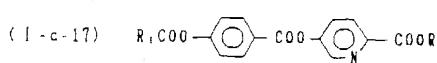
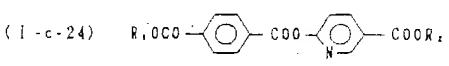
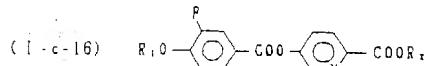
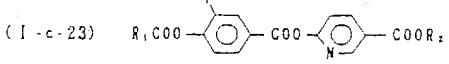
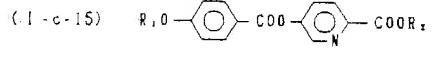
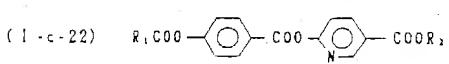
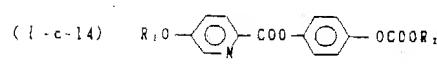
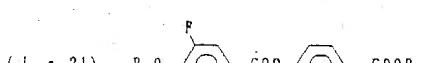
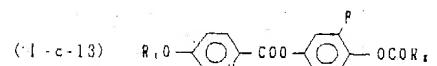
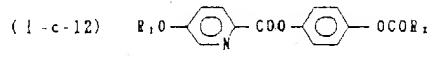
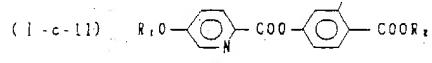
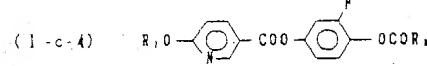
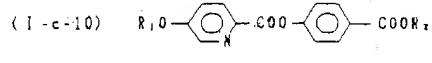
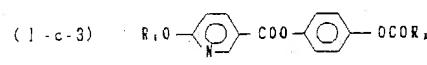
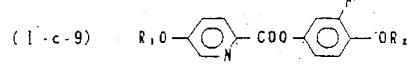
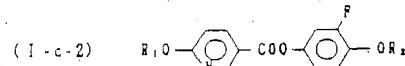
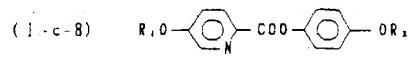
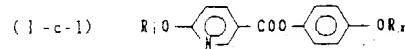
特開平2-219892 (8)



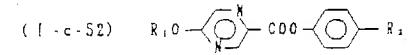
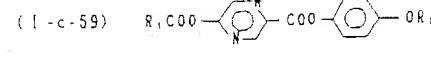
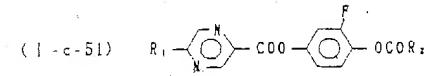
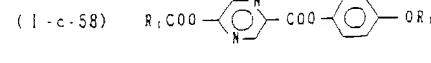
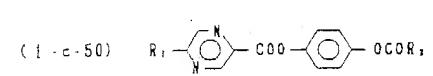
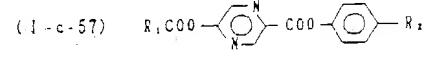
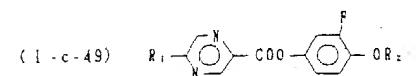
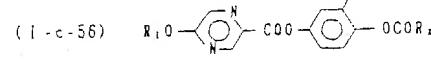
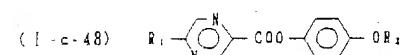
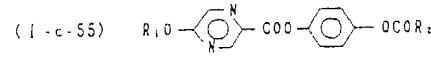
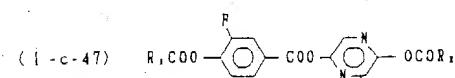
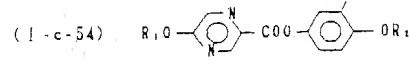
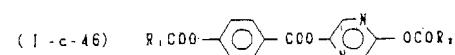
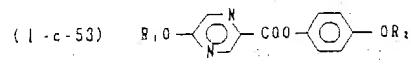
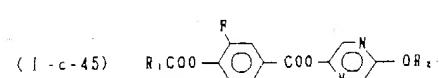
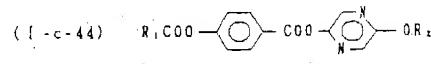
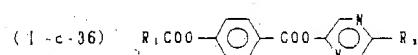
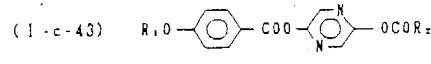
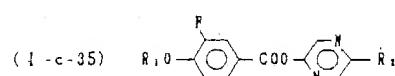
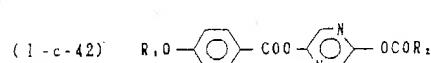
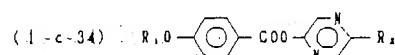
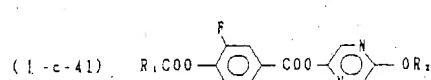
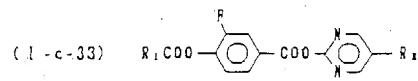
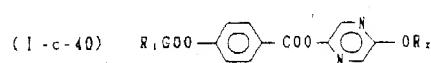
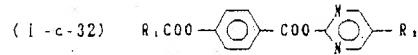
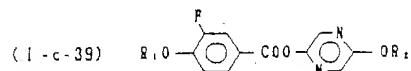
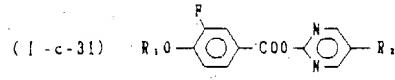
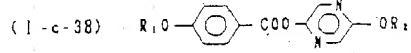
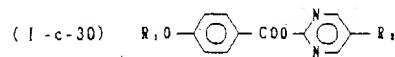
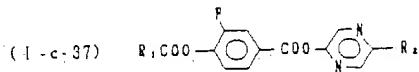
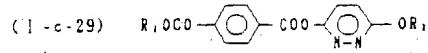
特開平2-219892 (9)



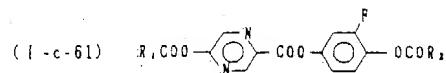
(I - c)



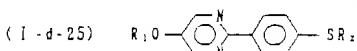
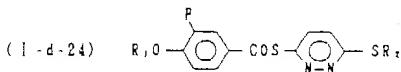
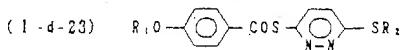
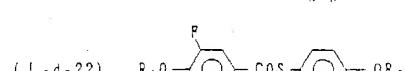
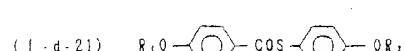
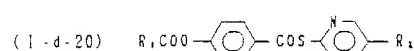
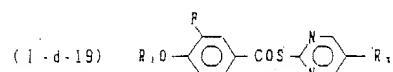
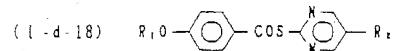
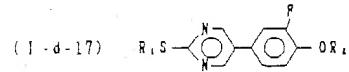
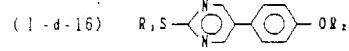
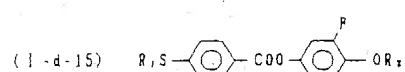
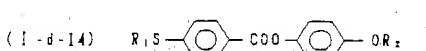
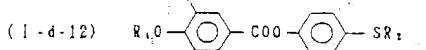
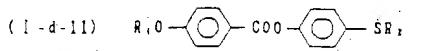
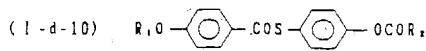
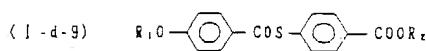
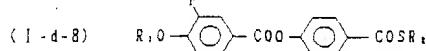
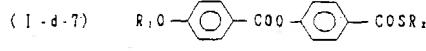
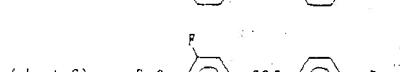
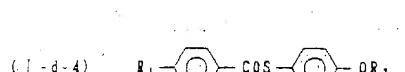
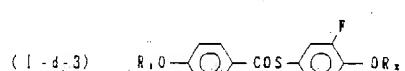
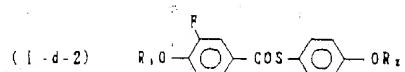
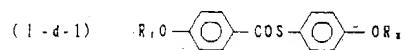
特開平2-219892 (10)



特開平2-219892 (11)

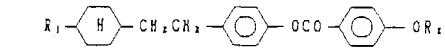


(I - d)

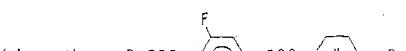
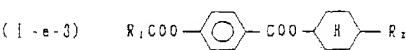
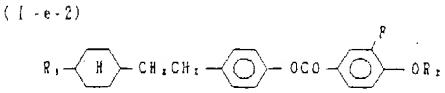


(I - e)

(I - e - 1)

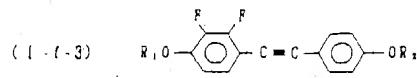
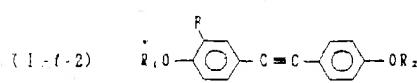


(I - e - 2)



特開平2-219892 (12)

(I-t)

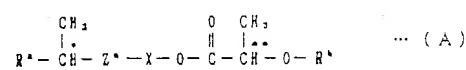


以上の化合物のうち、中温域母体液晶としては、式(I-a)及び式(I-b)で表わされる化合物が好ましく、式(I-a-1)、式(I-a-2)、式(I-a-5)、式(I-a-4-1)、式(I-a-4-2)及び式(I-b-1)で表わされる化合物が特に好ましい。

本発明で使用するキラルドーパント、あるいはその構成成分となる光学活性化合物は、必ずしも S C* 相を示す必要はなく、他の液晶相すら全く示さないものでも用いることができるが、前述の

ようにキラルドーパントの構成要素として一般式

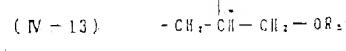
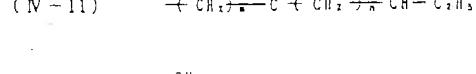
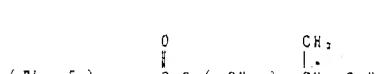
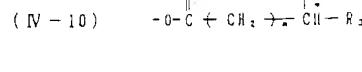
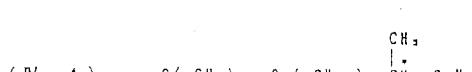
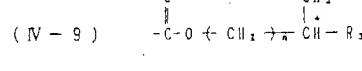
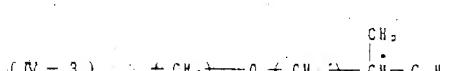
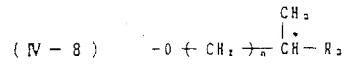
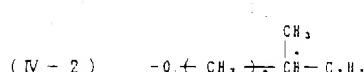
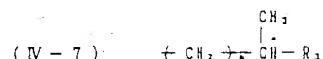
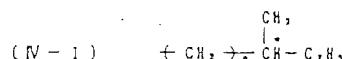
(A)

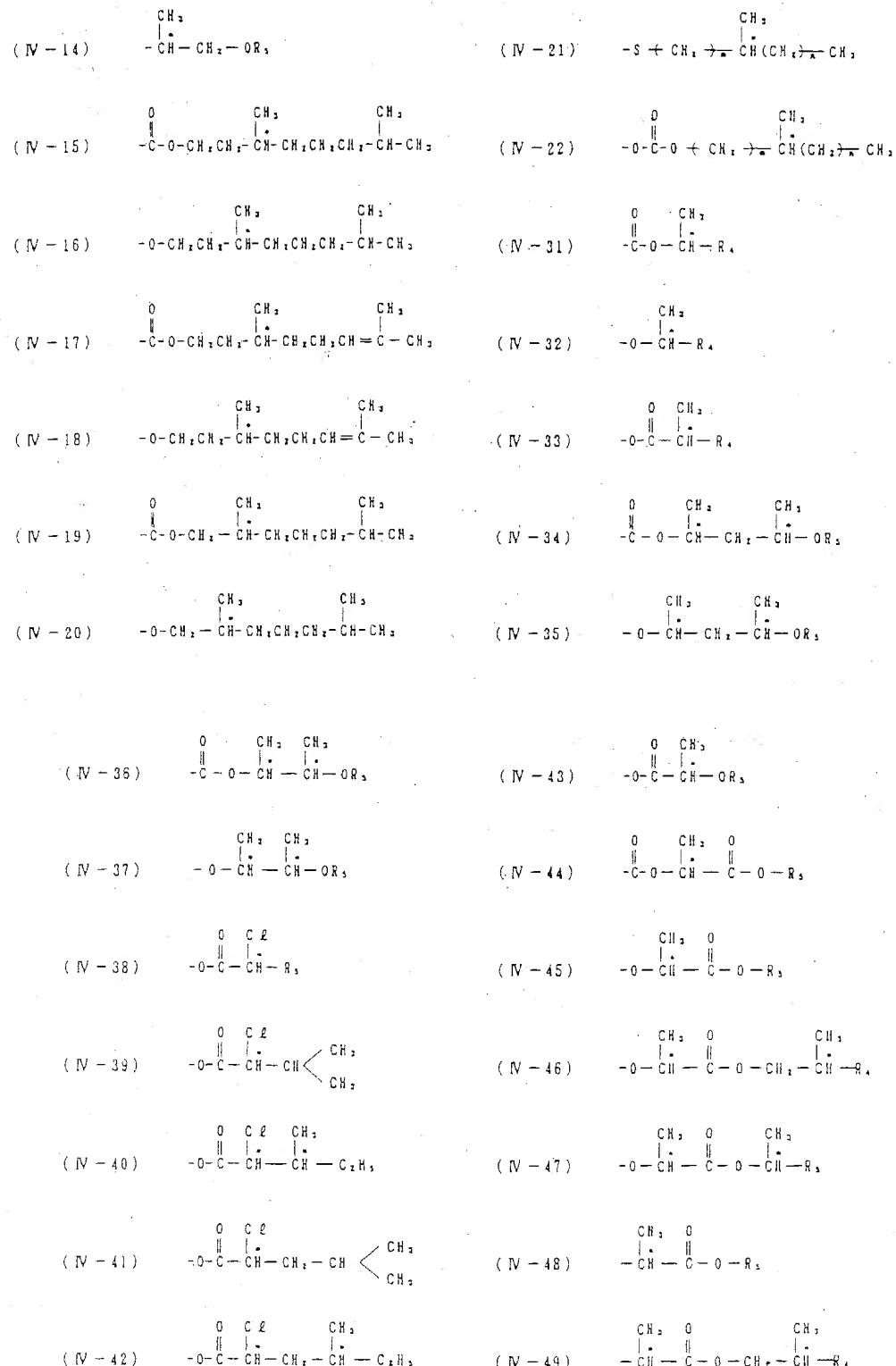


で表わされる液晶の基本骨格の両側に、互いに異なる光学活性な基を含有するものである。

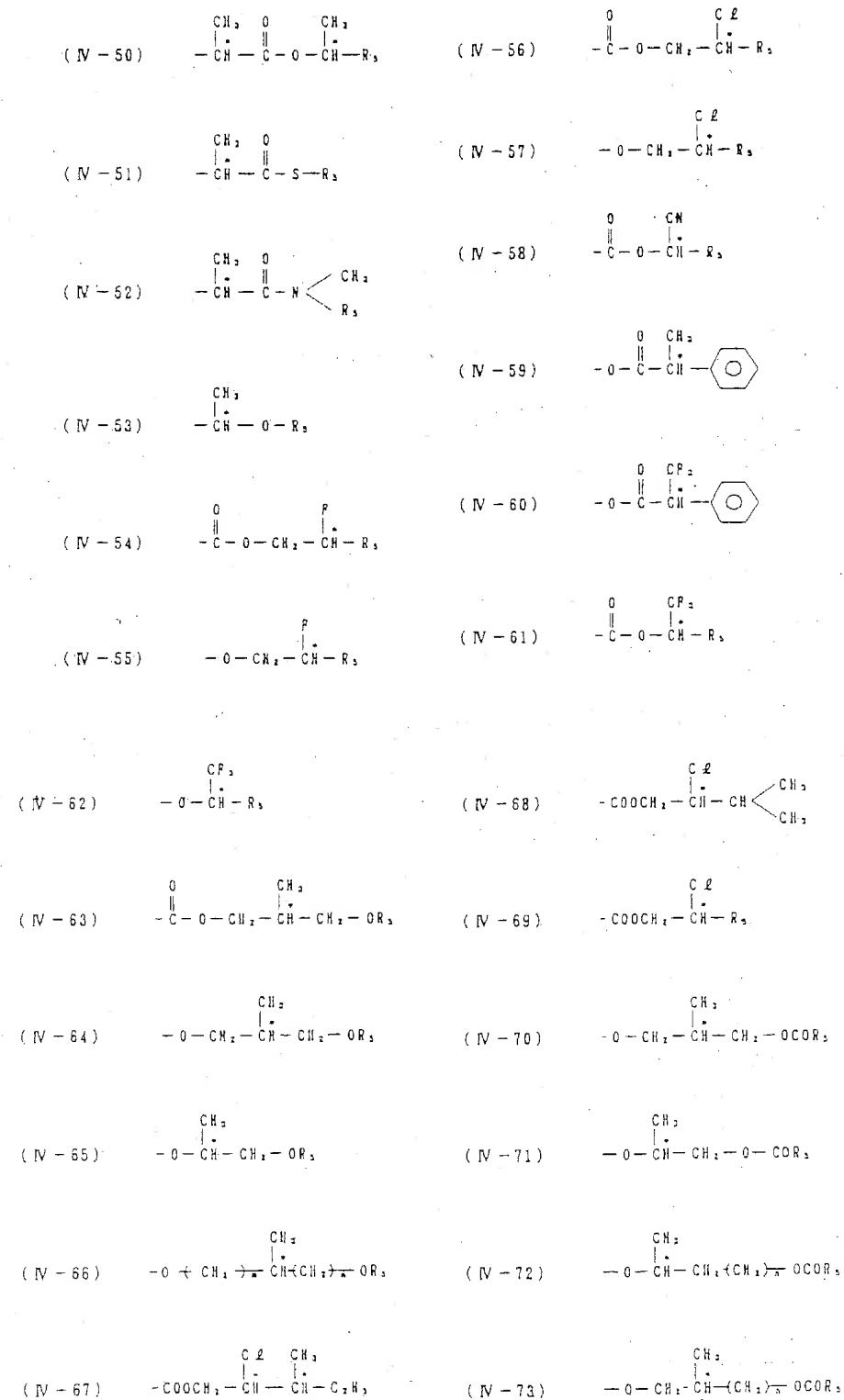
キラルドーパントが S C* 液晶組成物にもたらす諸物性のうち重要なものは、その誘起する螺旋ピッチ、自発分極の向き及びその大きさであるが、これらはキラルドーパントを構成する各化合物の光学活性部位により最も大きな影響を受ける。

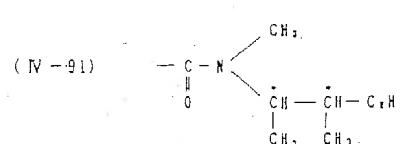
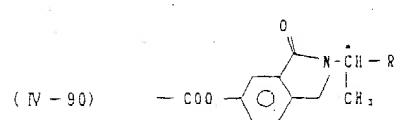
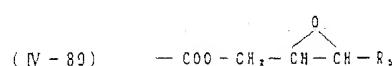
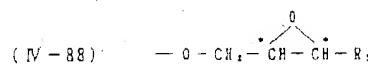
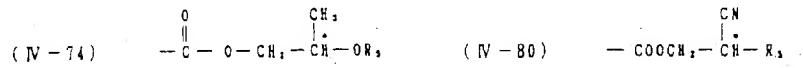
これまでキラルドーパント、S C* 化合物又はネマチック液晶への添加剤として用いられてきた光学活性化合物における光学活性基の代表的なものを以下に掲げる。





特開平2-219892 (14)





上記各一般式において、mは1～4の整数を表わし、nは1～10の整数を表わし、R₁は炭素原子数3～8のアルキル基を表わし、R₂は炭素原子数2～10のアルキル基を表わし、R₃は炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、R₄は炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。

光学活性基として、式(IV-1)～(IV-22)で表わされる光学活性基のみを含有する光学活性化合物は、SC母体液晶に添加してSC*液晶組成物とした際に誘起される自発分極が非常に小さく、単独でSC*相を示す場合でもそのほとんどが1.0 nC/cm²以下にすぎない。

一方、光学活性基として、式(IV-31)～(IV-91)で表わされる光学活性基を含有する光学活性化合物は、SC母体液晶に添加してSC*液晶組成物とした際に誘起する自発分極が大きく、単独でSC*相を示す場合などでは3.0～6.0 nC/cm²以上の大きな値を示すものも存在する。

本発明においては一方の光学活性基として、式(IV-43)で表わされる基を、他の光学活性基と

しては、式 (N-31) または式 (N-32) で表わされる基を有する光学活性化合物をキラルドーバントの構成成分として含有することを特徴とする。

絶対配置が (S) の光学活性基 $-O-C(=O)-CH_2-OR'$ による螺旋ピッチと自発分極の向きは、右で \oplus であり、(R) の場合、左で \ominus である。

一方、式 (N-31) の光学活性基 $-C(=O)-O-CH_2-OR'$ では、(S) の場合、左で \oplus 、(R) の場合、右で \ominus であり、式 (N-32) の光学活性基

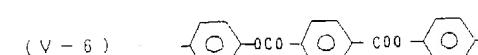
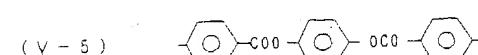
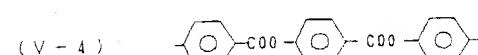
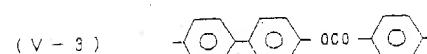
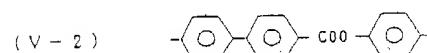
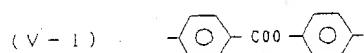
$-O-CH_2-OR'$ では、(S) の場合、右で \ominus 、(R) の場合、左で \oplus である。

従って、例えば、光学活性基 (S)- $O-C(=O)-CH_2-OR'$

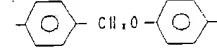
と、光学活性基 (S)- $C(=O)-O-CH_2-OR'$ 又は光学活性基 (R)- $O-CH_2-OR'$ と組み合わせると螺旋ピッチ

は相殺されて長くなり、自発分極は加算され非常に強くなった化合物を得ることが可能である。さらに、式 (N-43) と式 (N-31) 又は式 (N-32) の各光学活性基が、N⁺ 相に誘起する螺旋ピッチの長さは、式 (N-31) < 式 (N-43) < 式 (N-32) という傾向があるので、前述の (S)-(N-43) と (S)-(N-31) の組み合わせでは、螺旋ピッチの向きは左で、自発分極の向きは \oplus 、(S)-(N-43) と (R)-(N-32) の組み合わせでは螺旋ピッチの向きは右で、自発分極の向きは \oplus の化合物を得ることができ、これらを用いて、螺旋ピッチを任意に調整することもできる。

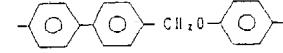
このような光学活性基を末端に有するような光学活性化合物の基本骨格 (一般式 (A) における X) の代表的なものを以下に掲げる。



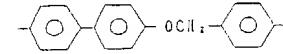
(V-7)



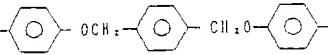
(V-8)



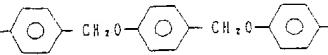
(V-9)



(V-10)



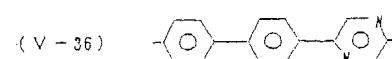
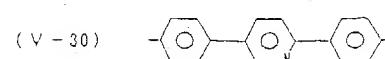
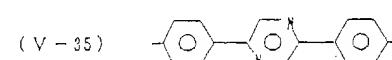
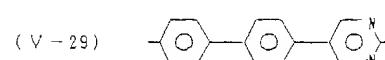
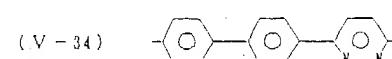
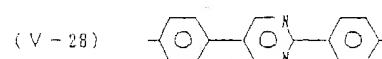
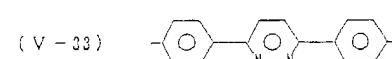
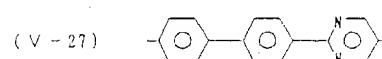
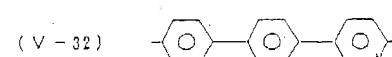
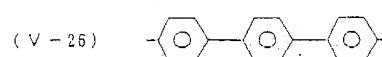
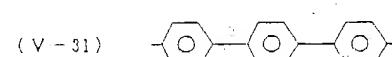
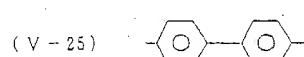
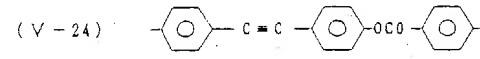
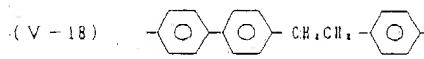
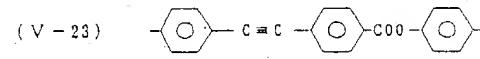
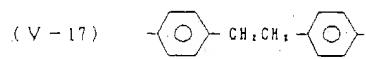
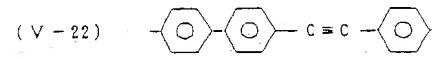
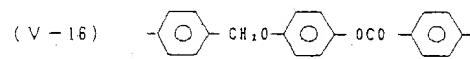
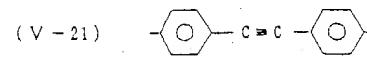
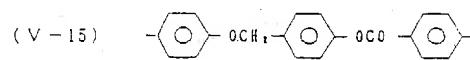
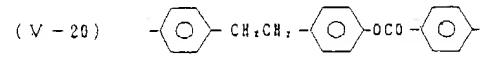
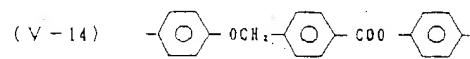
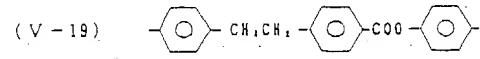
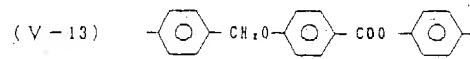
(V-11)



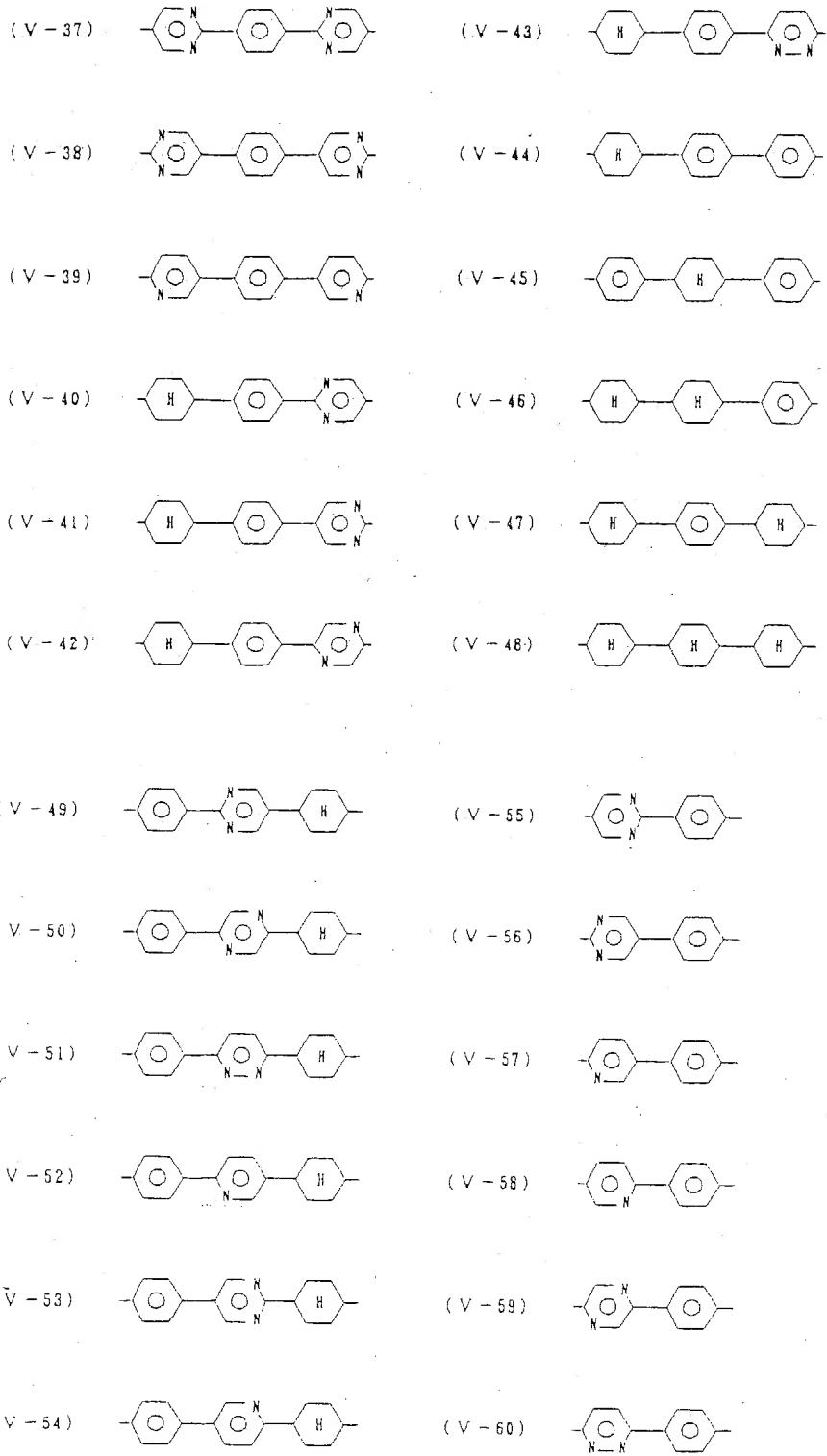
(V-12)



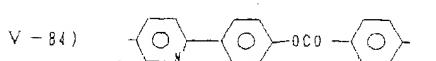
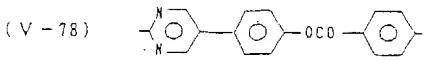
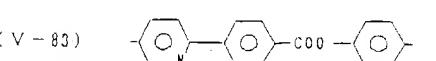
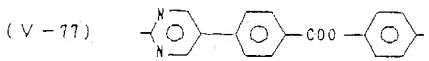
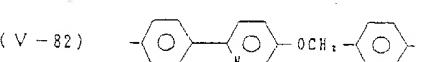
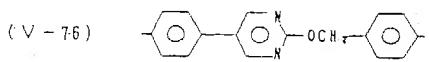
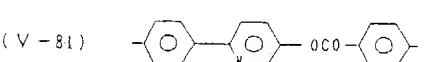
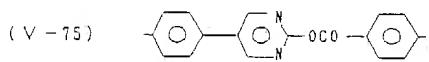
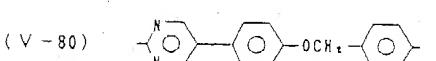
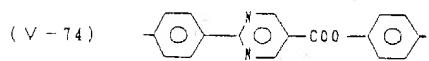
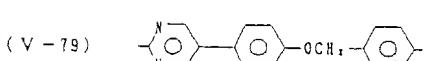
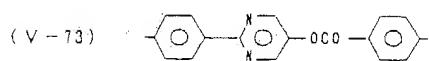
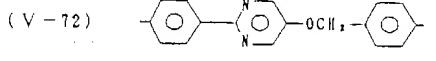
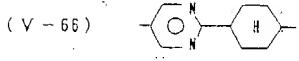
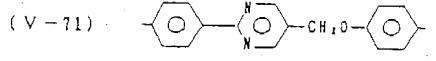
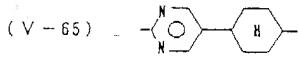
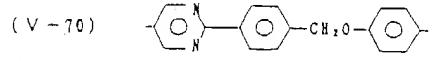
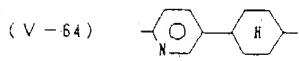
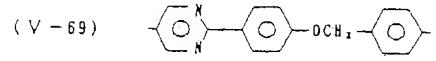
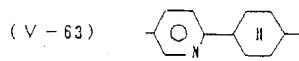
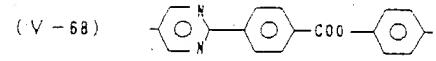
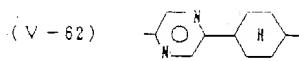
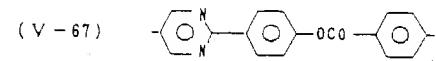
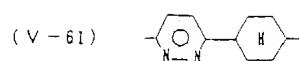
特開平2-219892 (17)



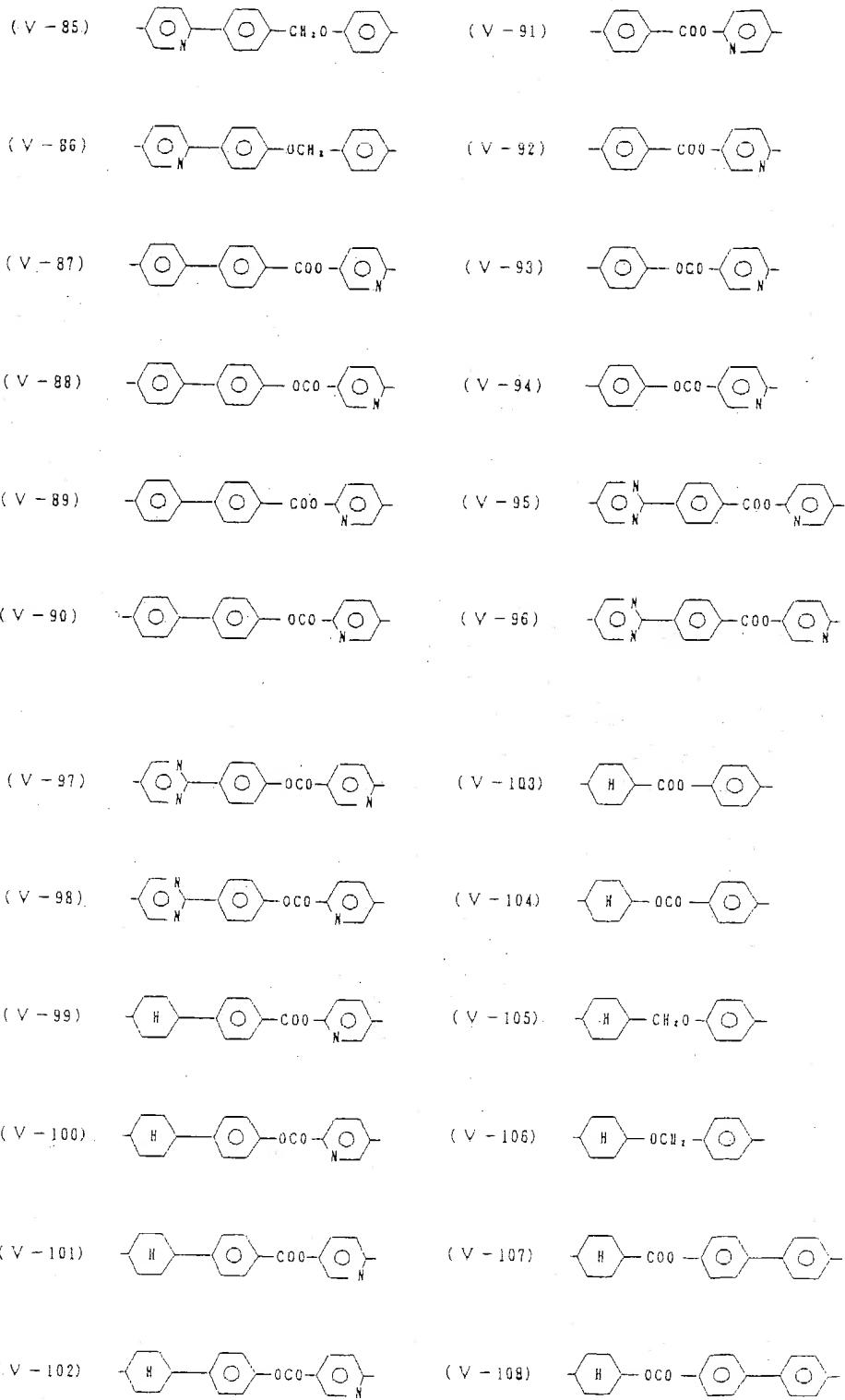
特開平2-219892 (18)



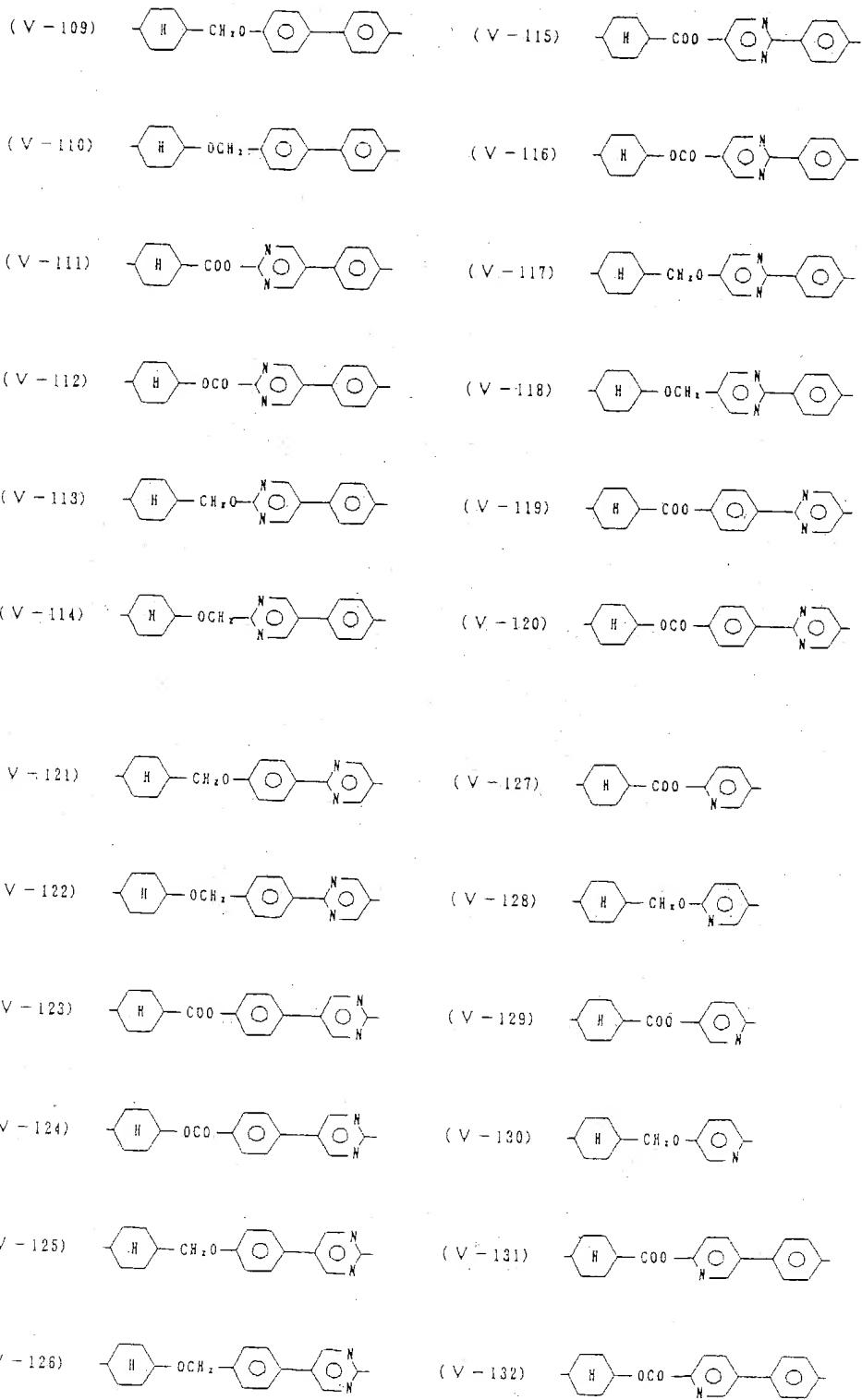
特開平2-219892 (19)



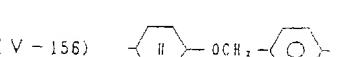
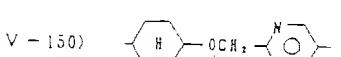
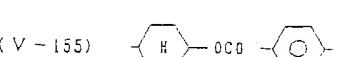
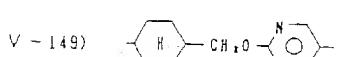
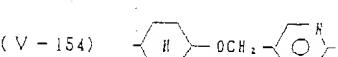
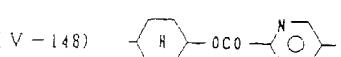
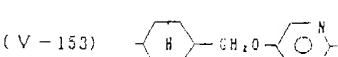
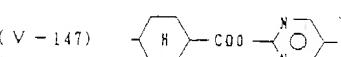
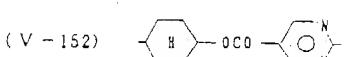
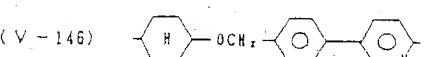
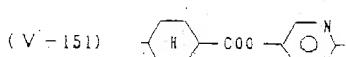
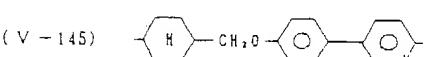
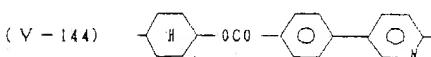
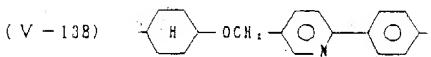
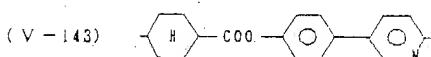
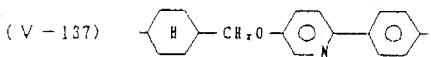
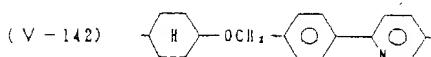
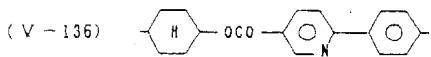
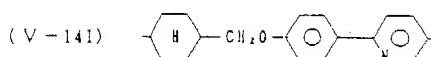
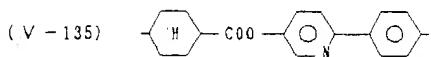
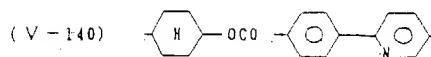
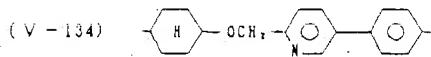
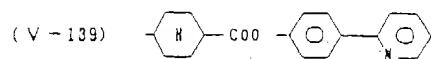
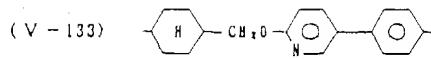
特開平2-219892 (20)



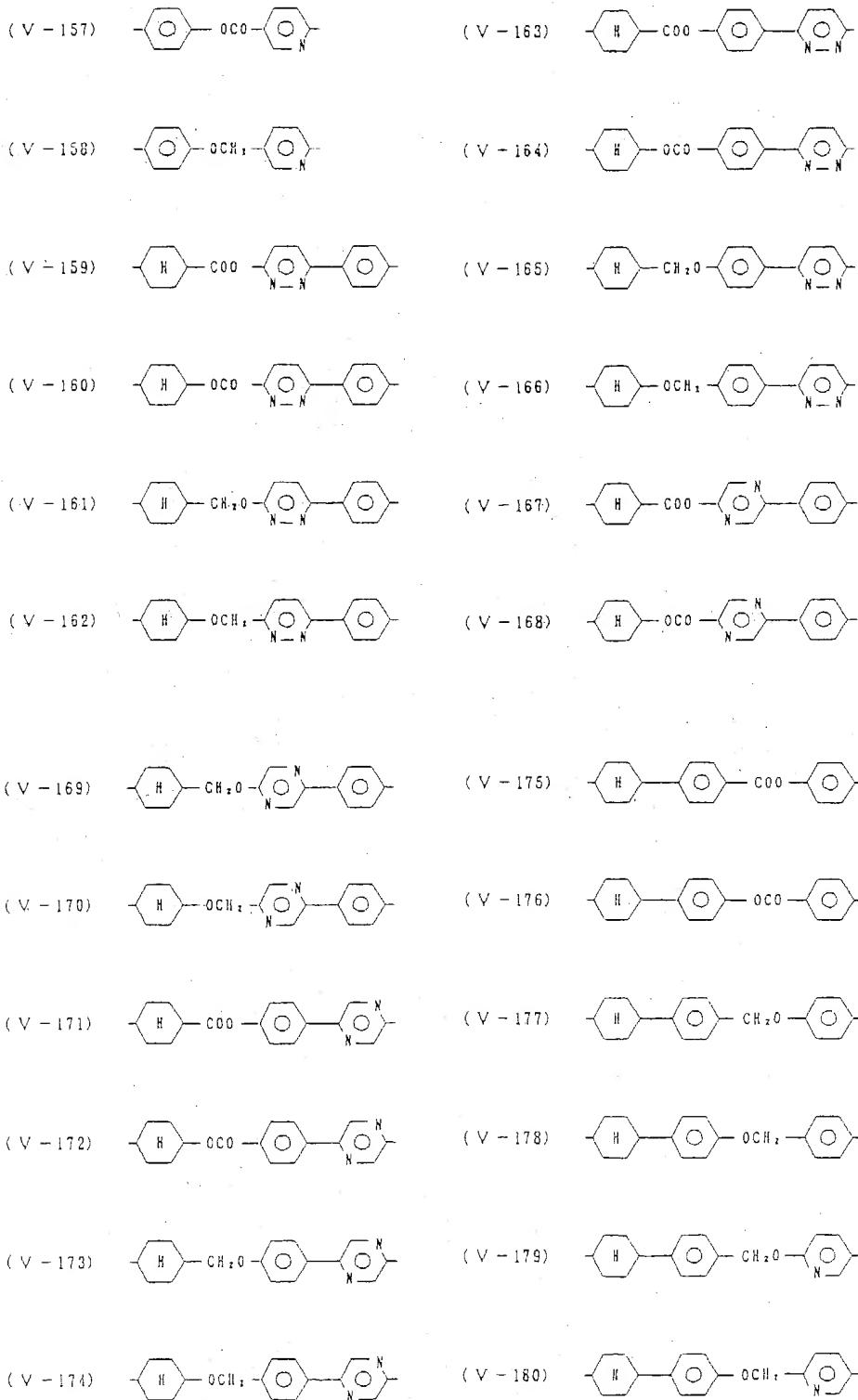
特開平2-219892 (21)



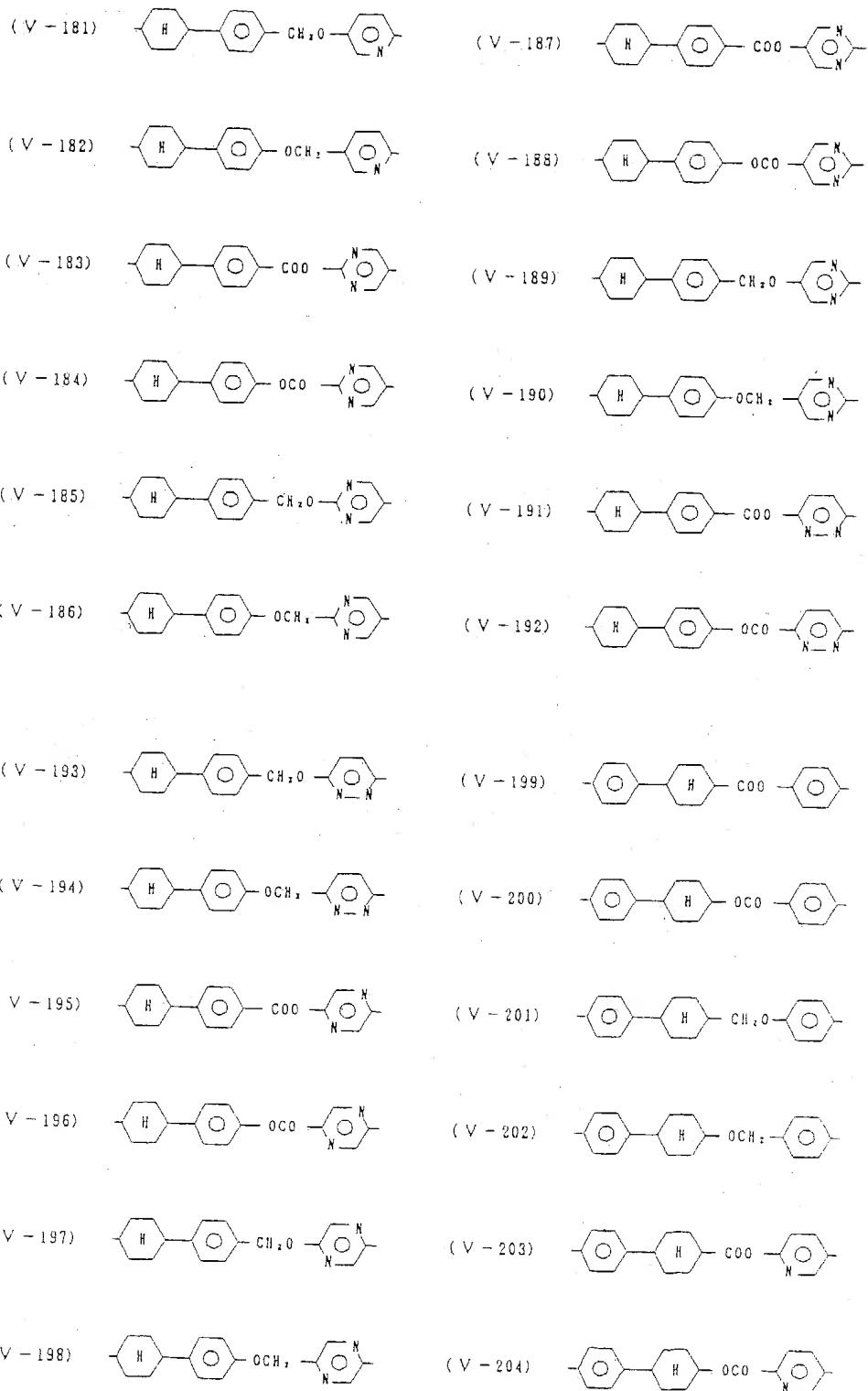
特開平2-219892 (22)



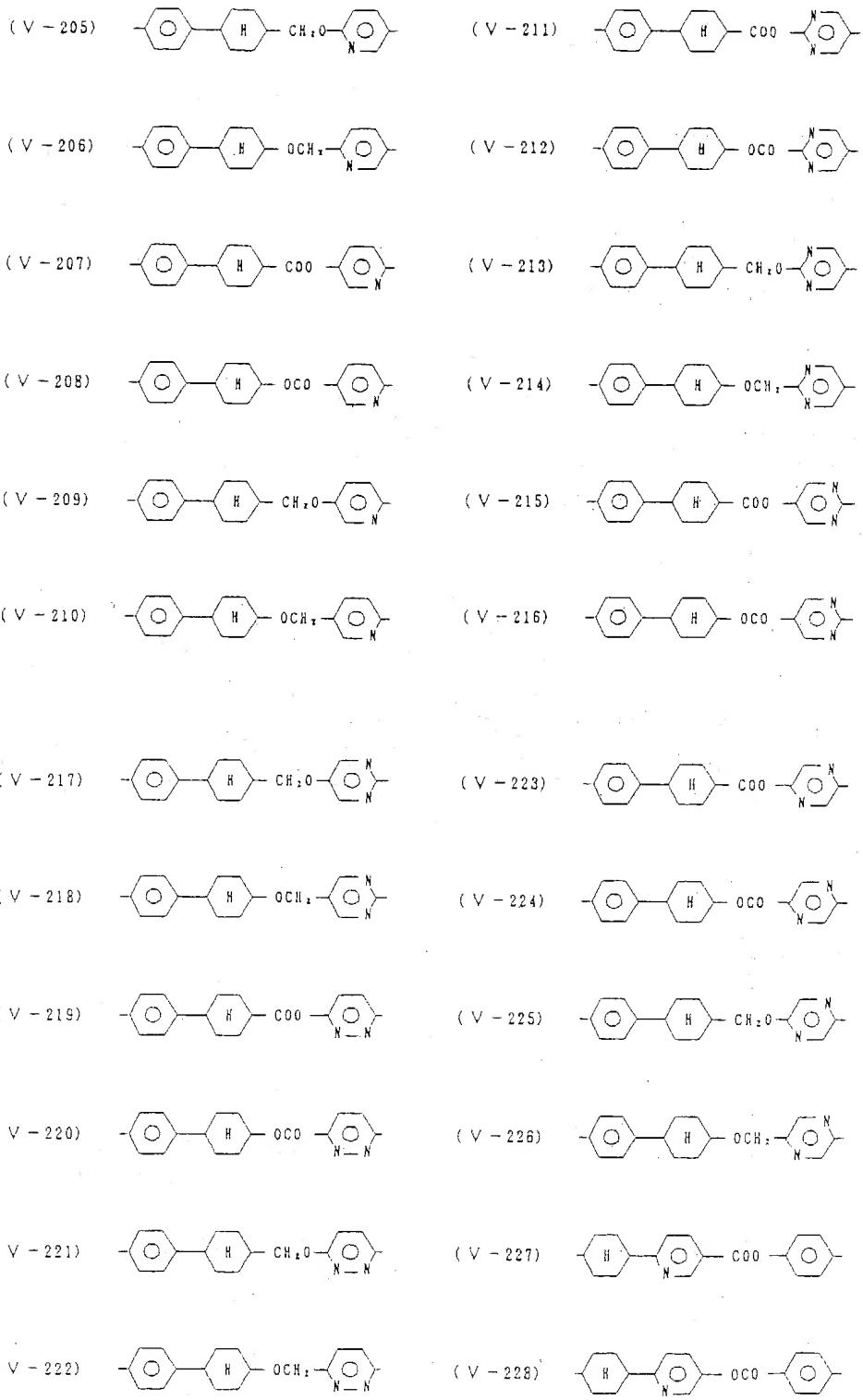
特開平2-219892 (23)



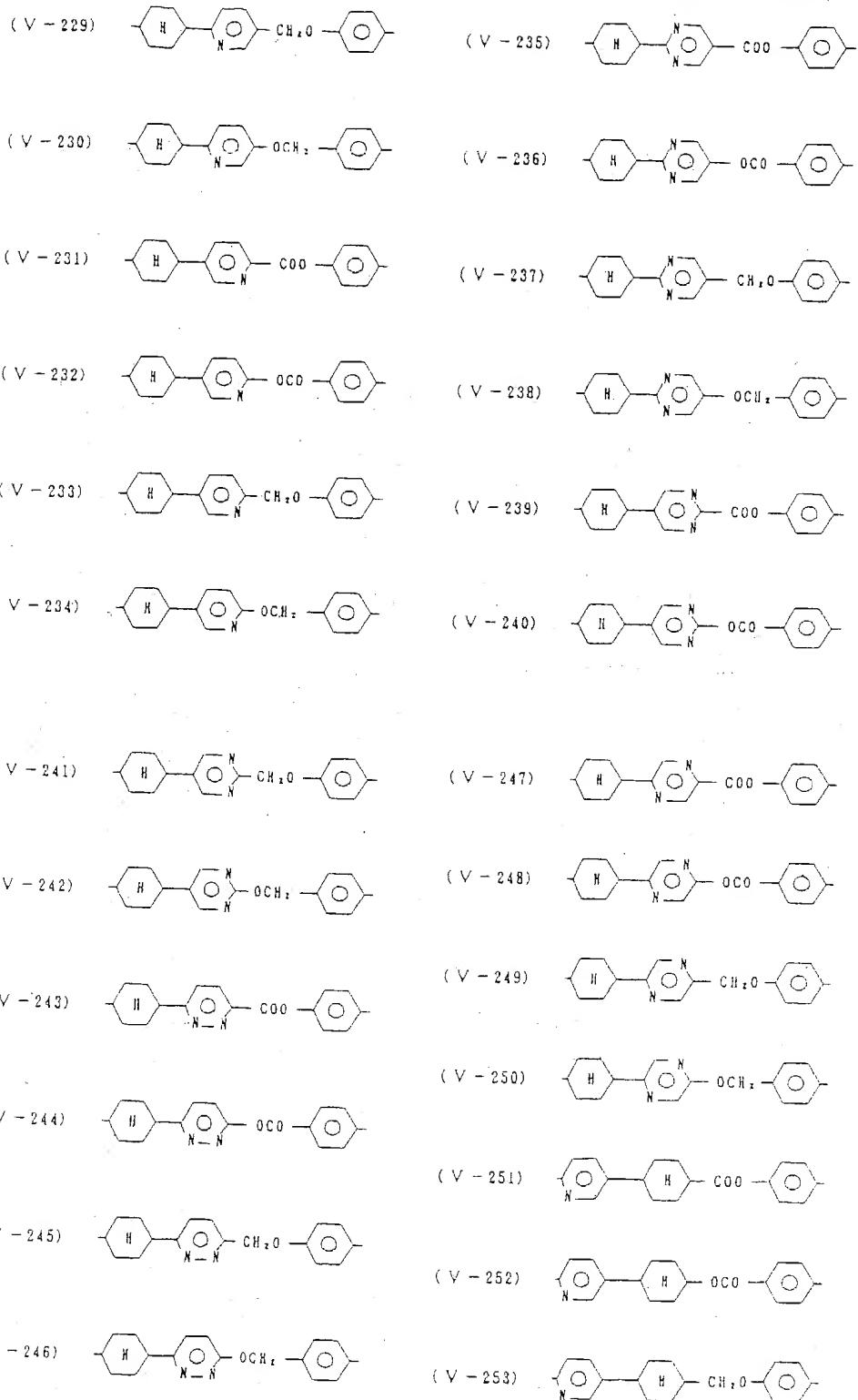
特開平2-219892 (24)



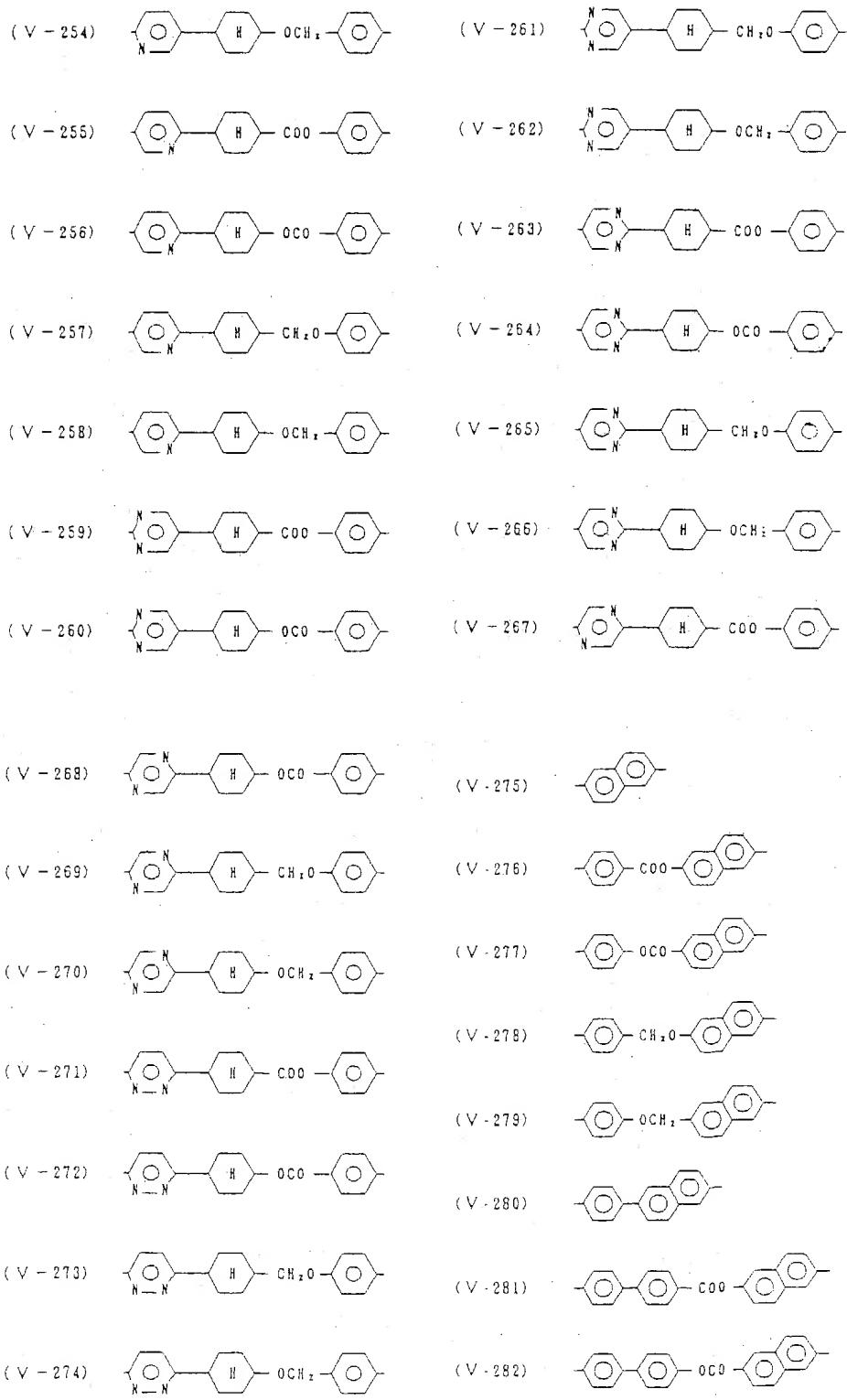
特開平2-219892 (25)



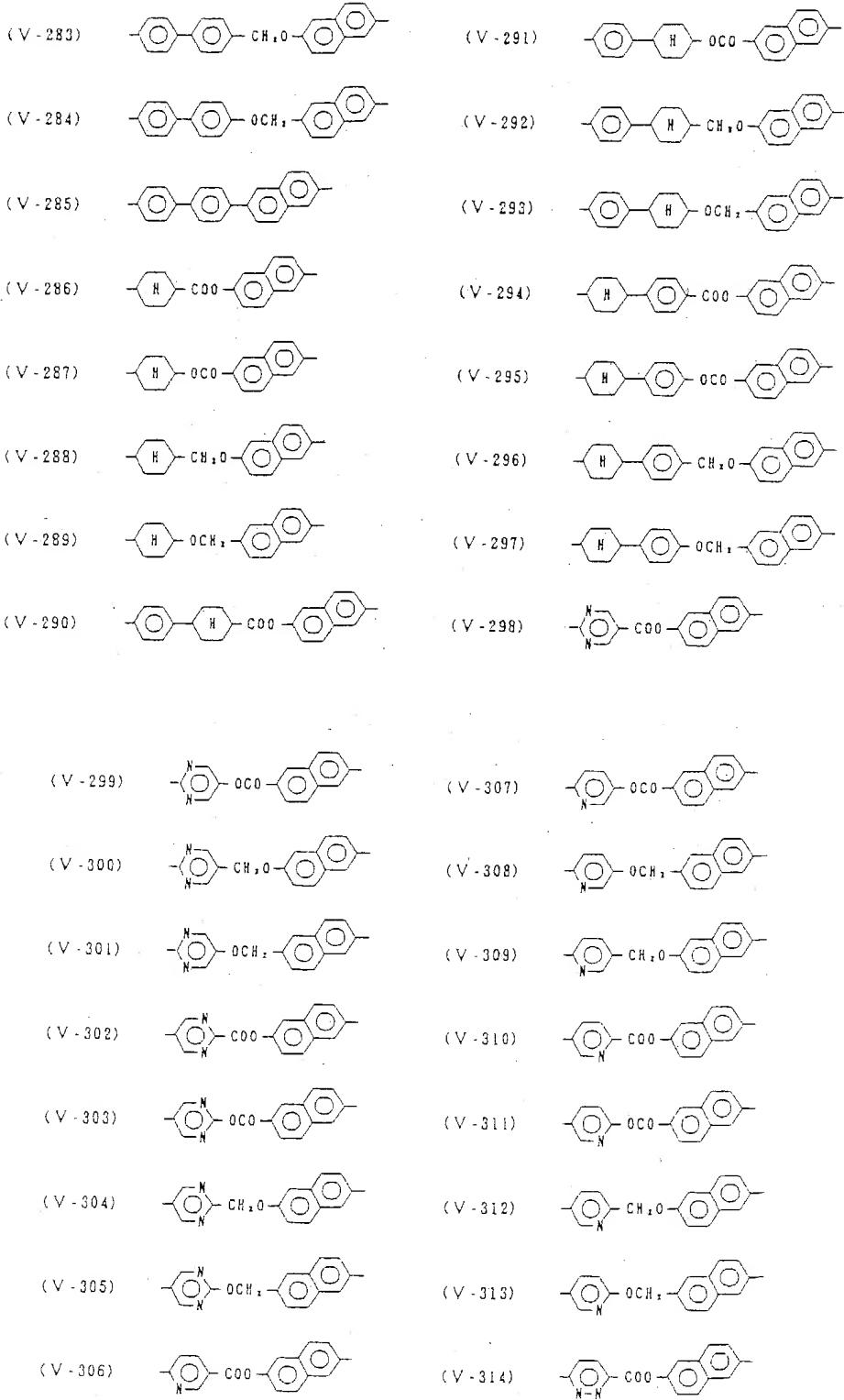
特開平2-219892 (26)



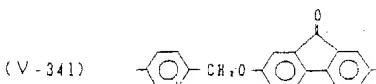
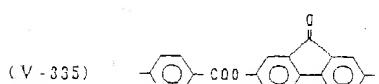
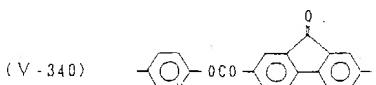
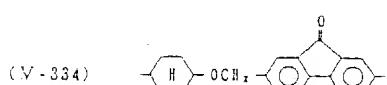
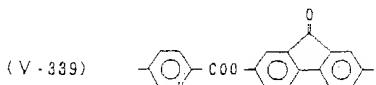
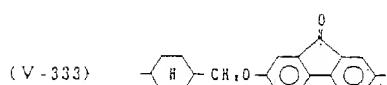
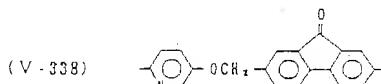
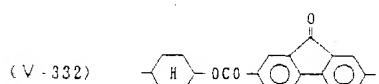
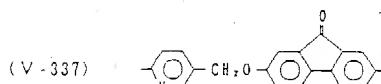
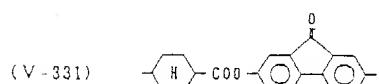
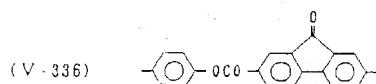
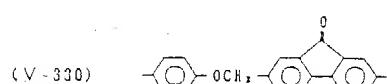
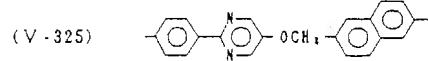
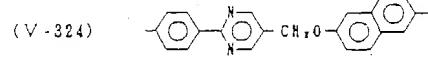
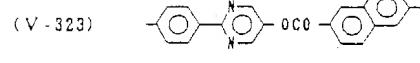
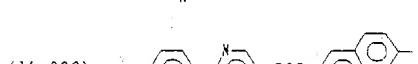
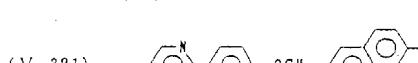
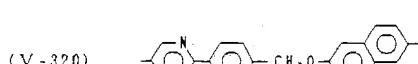
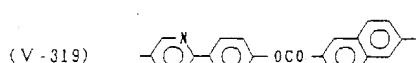
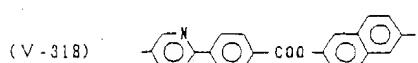
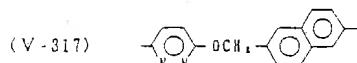
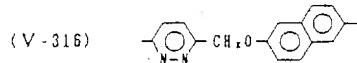
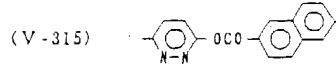
特開平2-219892 (27)



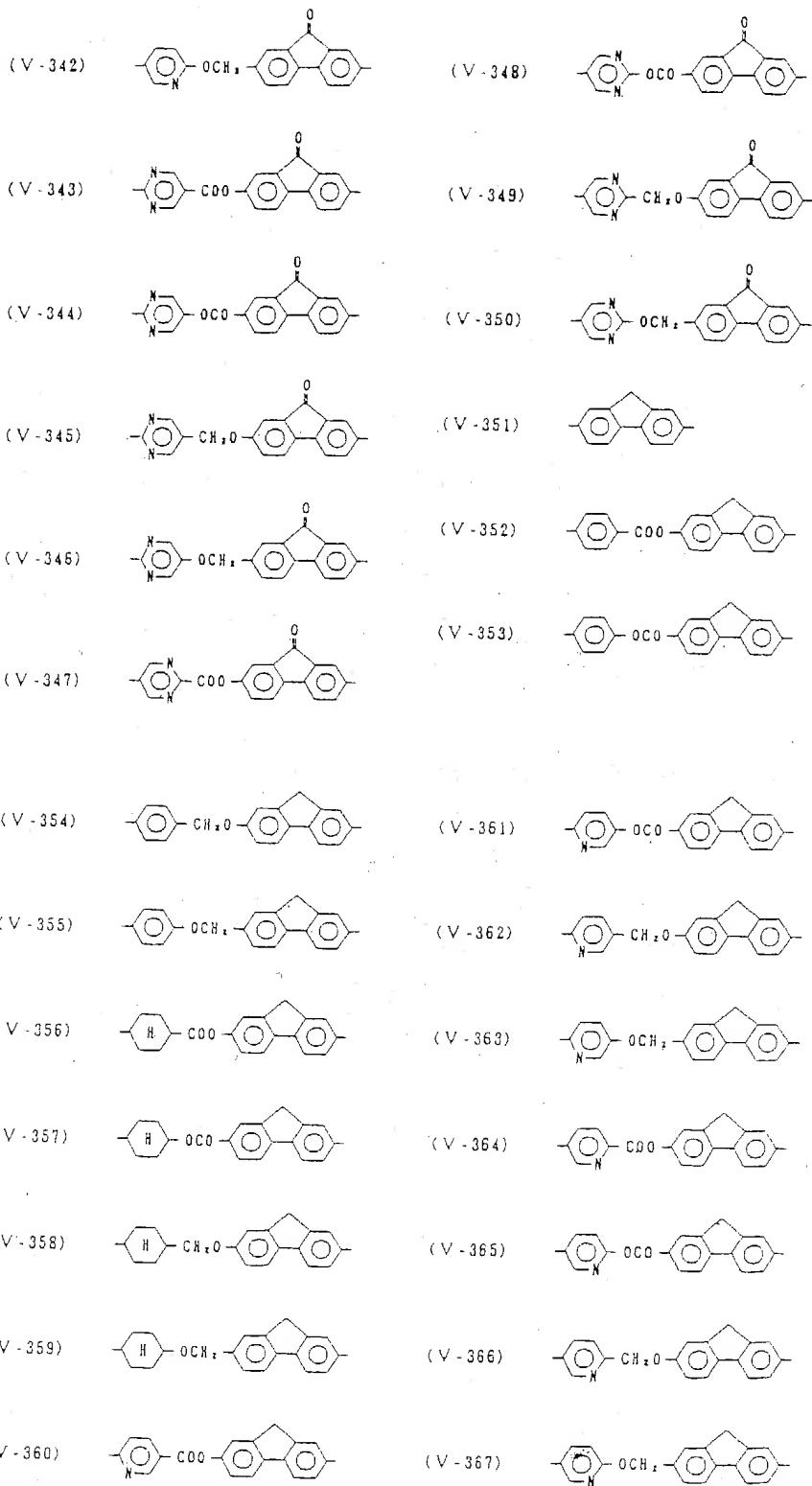
特開平2-219892 (28)



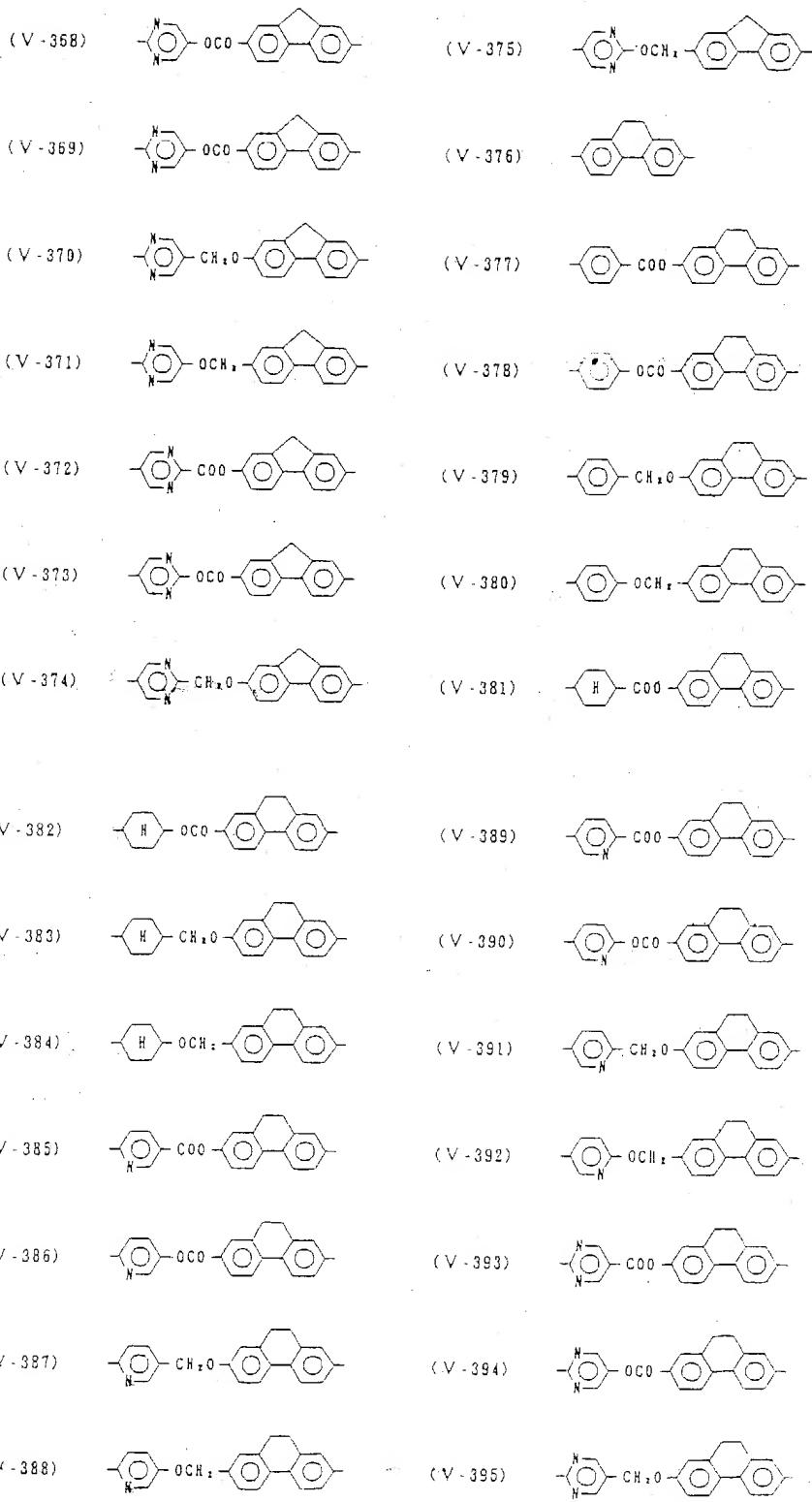
特開平2-219892 (29)



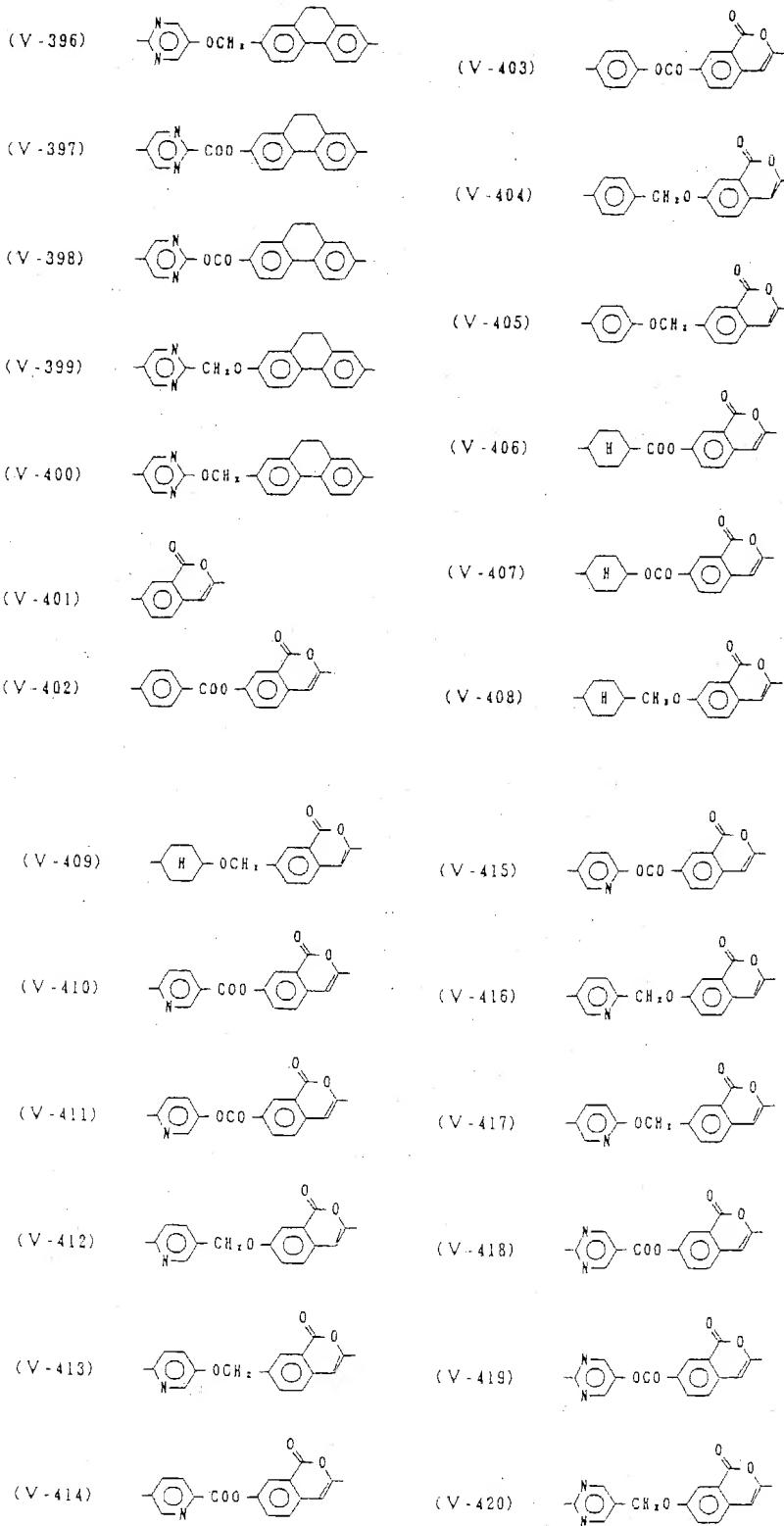
特開平2-219892 (30)

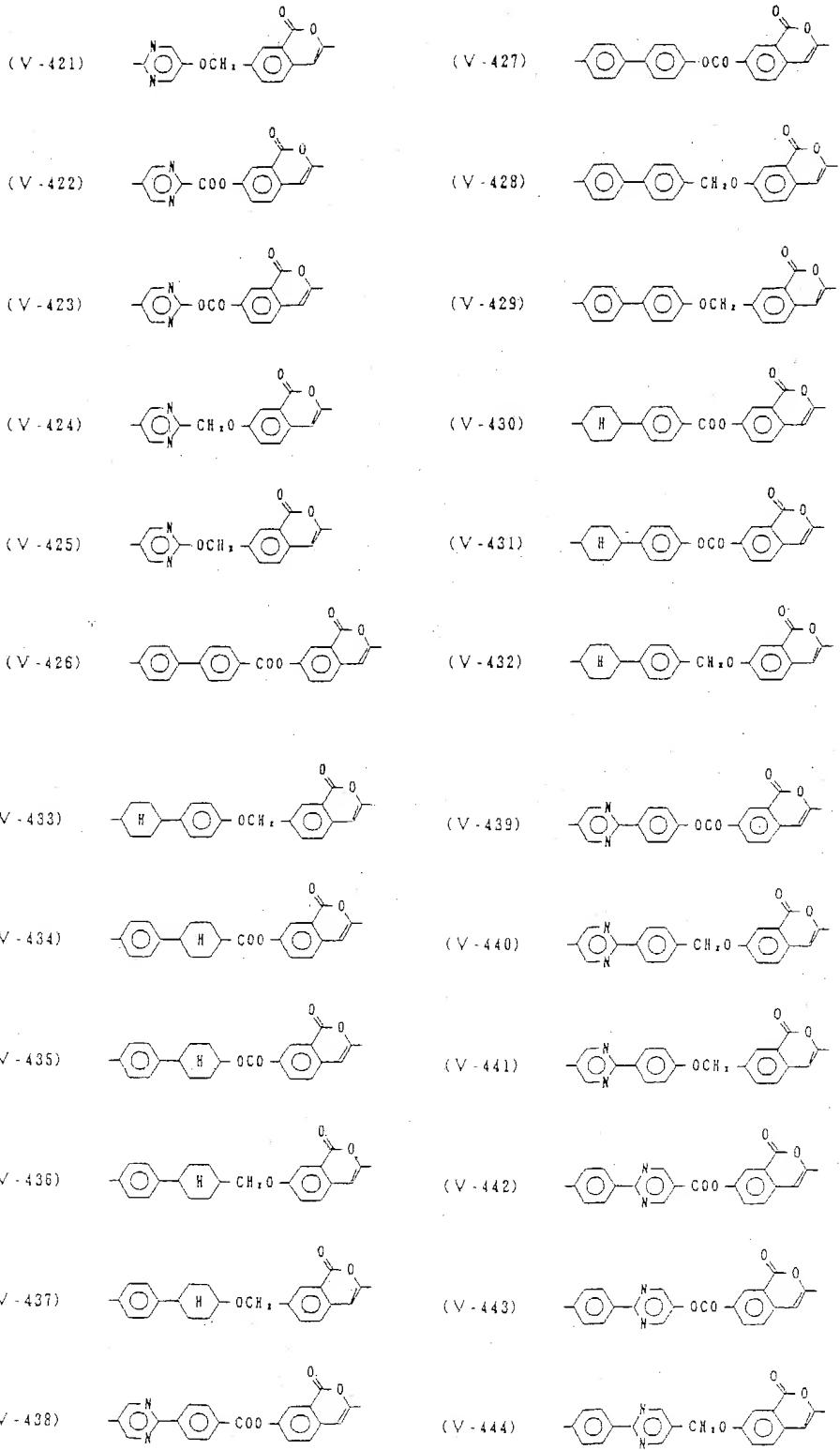


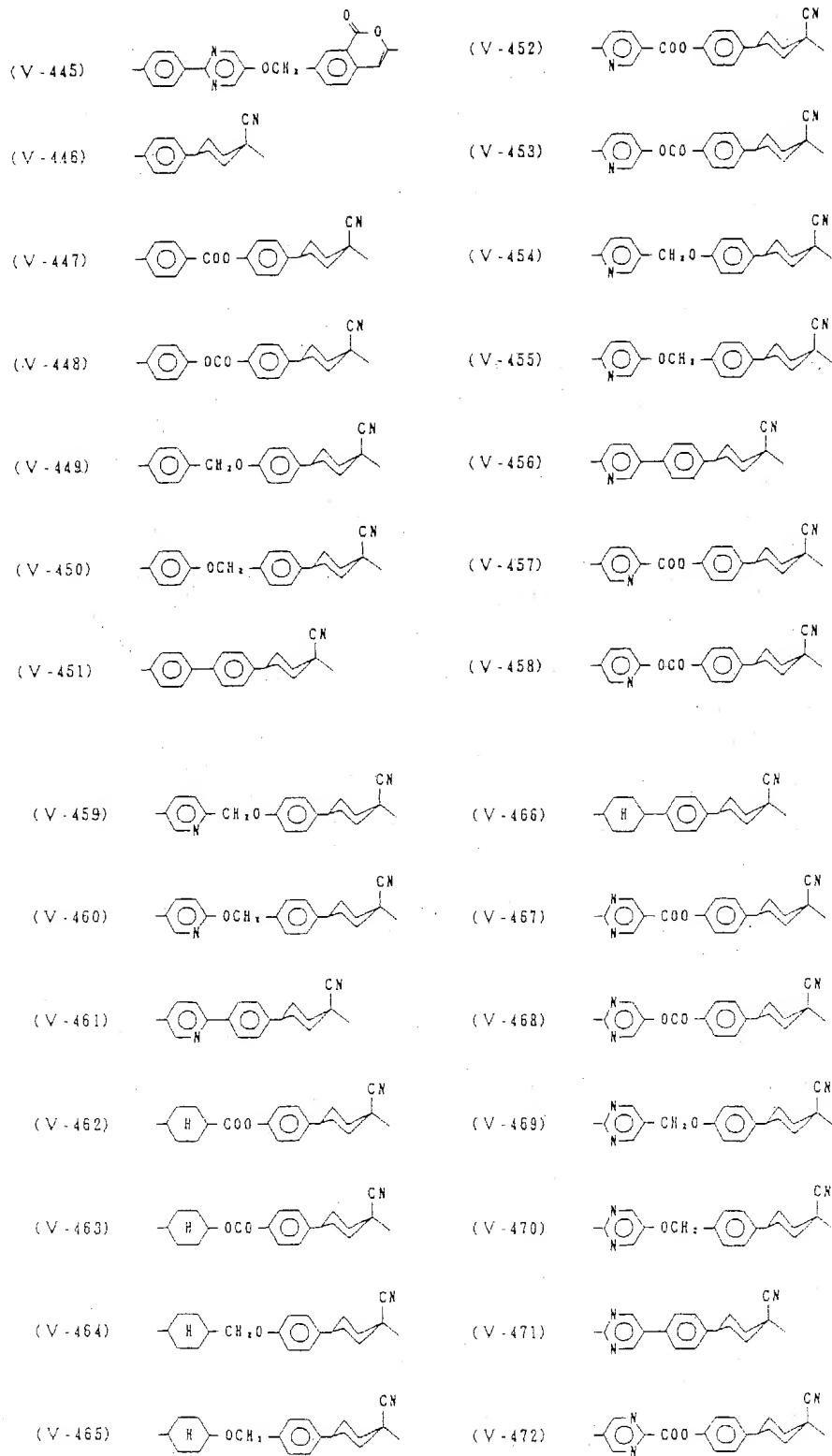
特開平2-219892 (31)



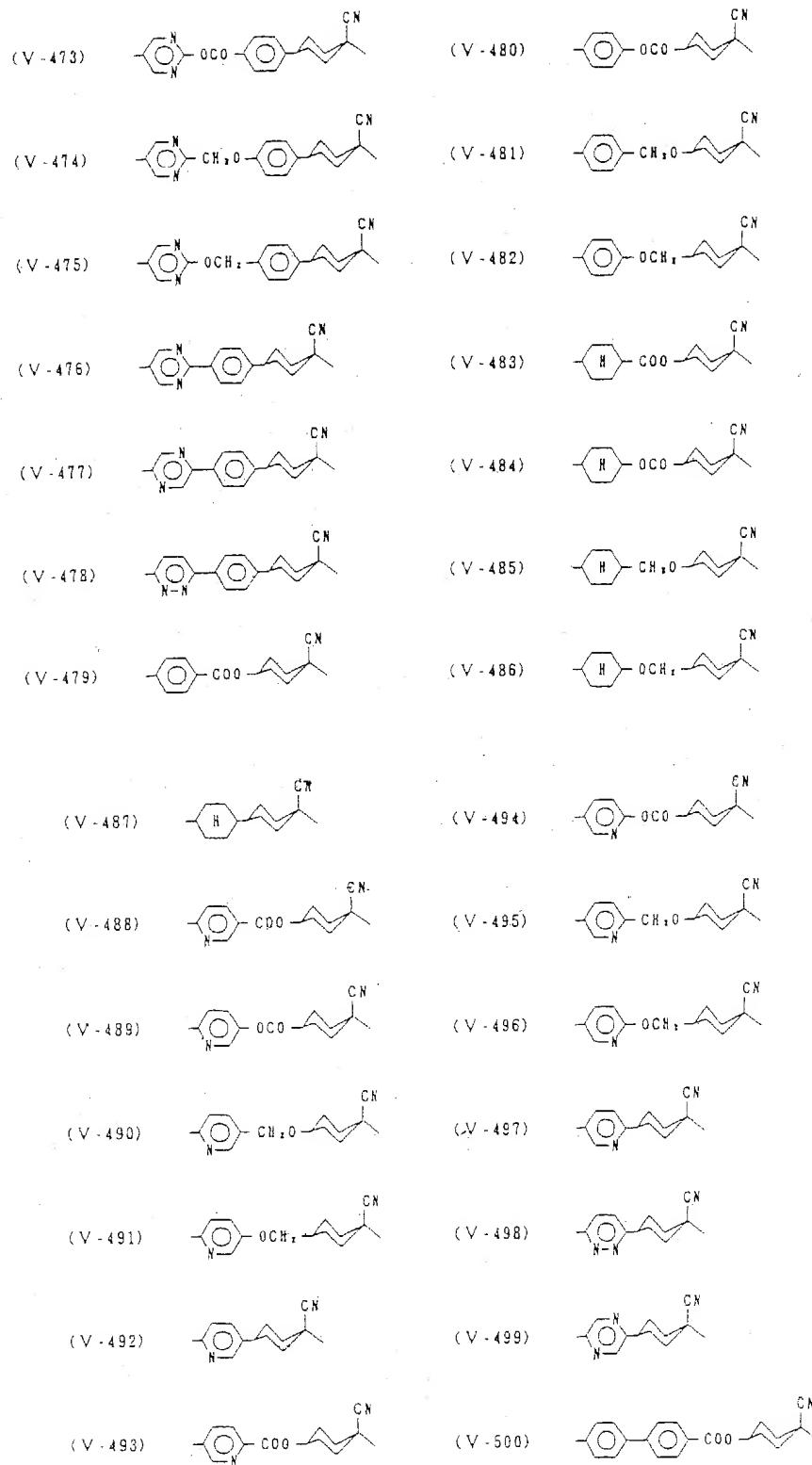
特開平2-219892 (32)



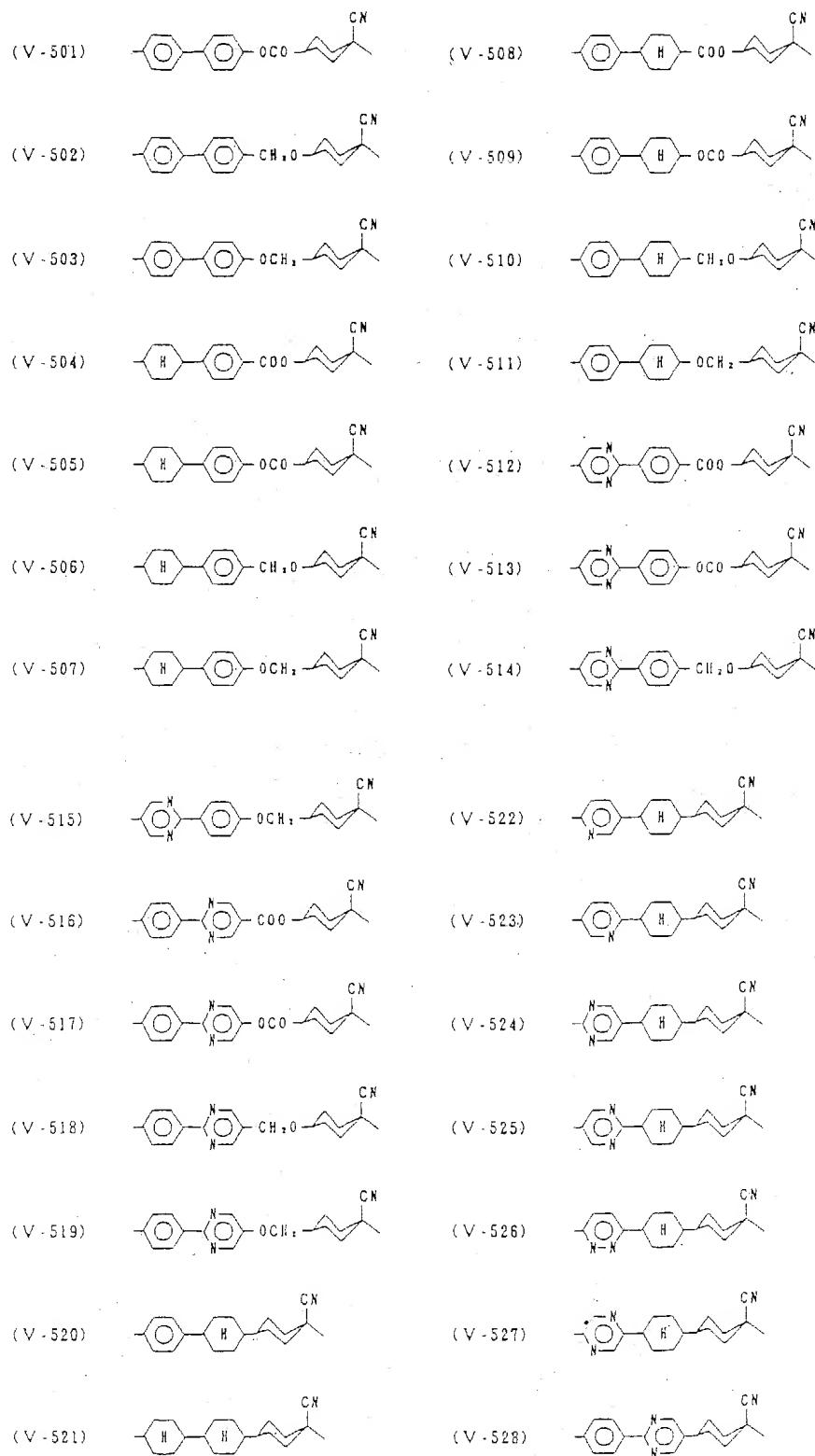




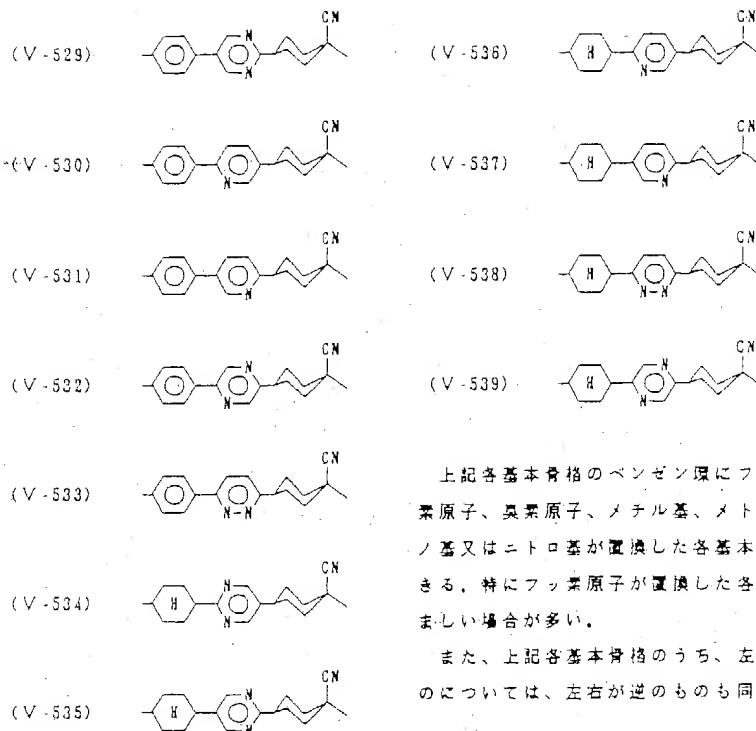
特開平2-219892 (35)



特開平2-219892 (36)



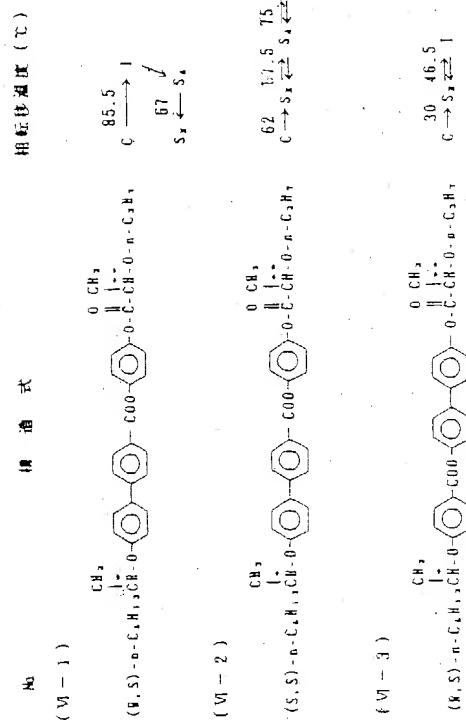
特開平2-219892 (37)

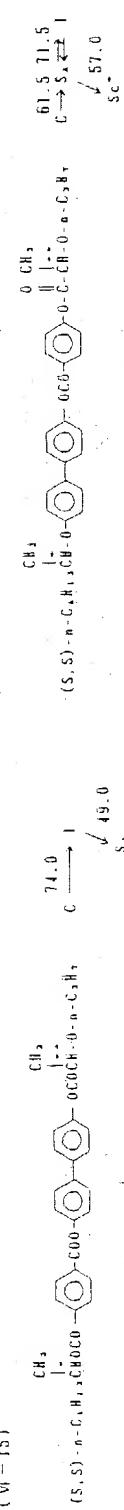
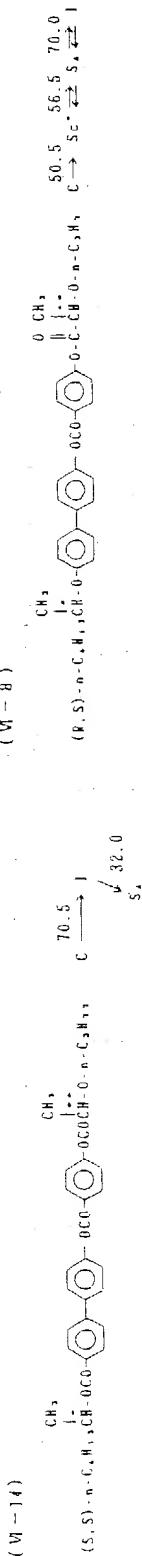
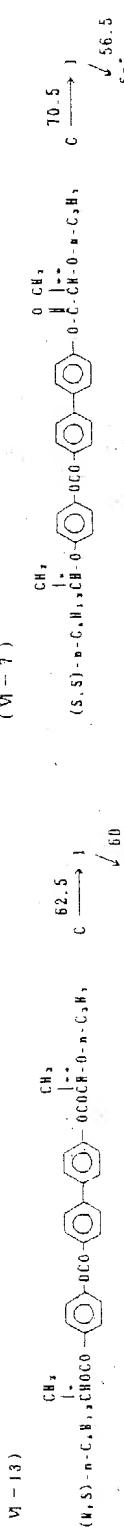
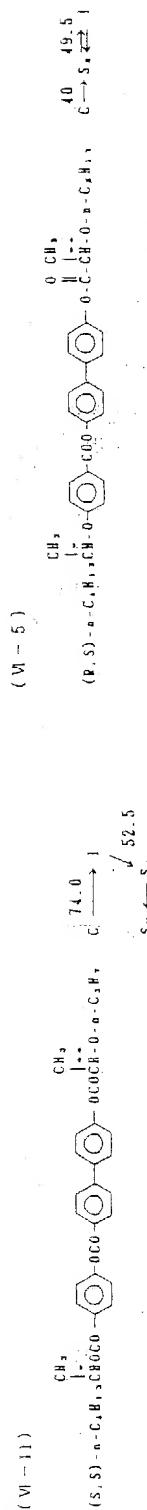


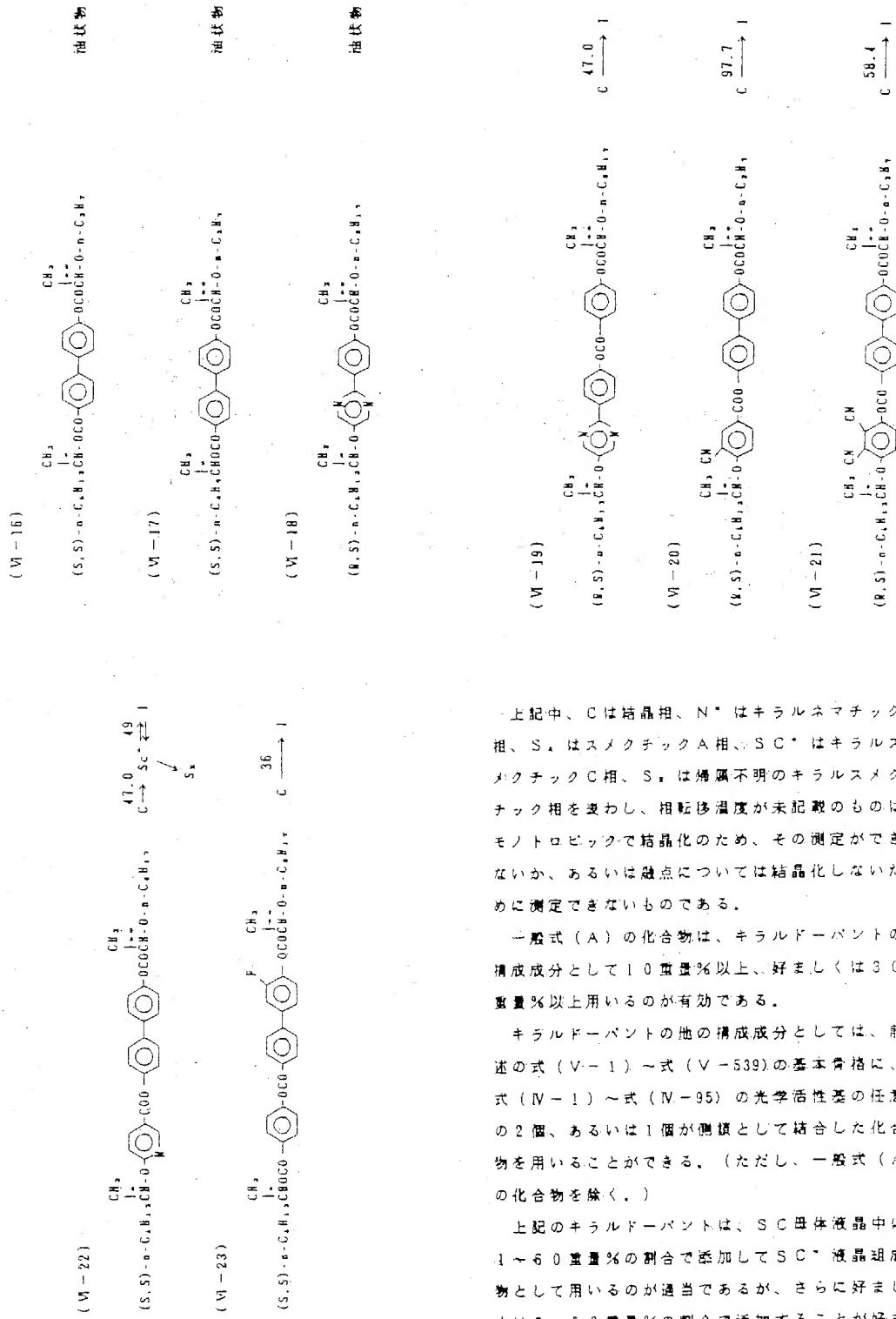
である。

上記のうち、式(V-1)～式(V-274)で表わされる基本骨格、及びそれらのベンゼン環にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基又はニトロ基が置換したものが好ましく、式(V-1)～式(V-3)、式(V-7)～式(V-9)、式(V-17)、(V-18)、式(V-21)、式(V-22)又は式(V-25)～式(V-274)で表わされる基本骨格が特に好ましい。

具体的には例えば、以下の化合物を挙げることができる。







しい。キラルドーパントの添加割合が6.0重量%より多いと、自発分極は増加するが、キラルドーパント自体が母体液晶にくらべるとはるかに粘性が大きいため、S C* 液晶組成物の粘度が大きくなり、結果的に高速応答性に悪影響を与える傾向にあるので好ましくない。また、キラルドーパントの添加量の増加はその螺旋ピッチを短くするために配向性にも悪影響を与える傾向にあるので好ましくない。一方、キラルドーパントの添加割合が1重量%より少ないと、自発分極があまりに小さくなりやはり高速応答性は望めない。

S C* 液晶組成物の自発分極の値は、3～30 nC/cm² の範囲にあるようにキラルドーパントの添加割合を調整することが好ましく、S C* 相を示すキラルドーパントの場合、単独で100 nC/cm² 程度の自発分極を示すか、又はそれに相当する強さの自発分極を誘起するキラルドーパントの場合、キラルドーパントの添加割合は1.0～4.0重量%の範囲が好ましく、300 nC/cm² 以上の強い自発分極を示すキラルドーパントの場合、キ

ラルドーパントの添加割合は、2～2.5重量%の範囲が好ましい。キラルドーパントの誘起する自発分極が強い程、その最も望ましい添加割合は減少するが、例示した光学活性化合物からなるキラルドーパントではその添加割合が1重量%を下回ることはない。

本発明のS C* 液晶組成物は、等方性液体状態からの冷却時において、まずN* 相に相転移し、次いでS A相を経るか、あるいは、直接S C* 相へと相転移するが、その際N* 相を示す温度範囲は、3°以上30°未満の範囲が好ましい。N* 相を示す温度範囲が、3°未満である場合、降温時にすみやかにS A相に相転移するため、N* 相で液晶分子を充分に配向しにくくなる傾向があるので好ましくない。また、N* 相を示す温度範囲が30°以上である場合、S C* 液晶組成物の透明点が高温になり、セルに液晶材料を充填する工程等における作業性に悪影響を及ぼす傾向があるので好ましくない。

キラルドーパントは、キラルドーパント自体の

液晶性の有無にかかわらず、S C母体液晶に添加した場合に、

- (1) N* 相を示す温度範囲を拡大する傾向にあるもの、又は
- (2) N* 相を示す温度範囲を縮小する傾向にあるもの

など、それぞれ固有の性質を有している。本発明のS C* 液晶組成物のN* 相を示す温度範囲を上記の好ましい範囲に調整するためには、(1)の場合、N相を示す温度範囲が狭いS C母体液晶、又は、N相を示さないS C母体液晶を用いればよく、(2)の場合、N相を示す温度範囲が広いS C母体液晶を用いればよい。この方法は、N* 相に限らず、S A相及びS C* 相についても同様に応用することができる。例えば、キラルドーパントがS C* 液晶組成物のS A相のみを拡大し、N* 相及びS C* 相を縮小するような場合には、S C母体液晶として、S C相の上限温度が高く、N相の温度範囲が広く、かつ、S C相→N相→I相の相系列を有するもの、又はS A相の温度範囲が狭くS C

相→S A相→N相→I相の相系列を有するもの要用いればよい。

このようなキラルドーパントの傾向は、S C母体液晶に一定量のキラルドーパントを添加して得られるS C* 液晶組成物の相転移温度の変化を測定することにより、容易に知ることができる。この結果から、S C* 液晶組成物における各相、特にN* 相を示す温度範囲は容易に調整することができる。

さらに、N* 相からS A相、あるいはS C* 相に転移する温度(N* 相の下限温度)から、そのI* 高温側までにおけるN* 相に出現する螺旋ピッチが3μm以上であることが好ましく、該螺旋ピッチが10μm以上であり、N* 相の下限温度に近づくにつれて、該螺旋ピッチが発散的に大きくなるS C* 液晶組成物が配向上、特に好ましいものである。

本発明におけるキラルドーパントの構成成分として、一般式(A)で示される光学活性化合物を用いた場合、单一の化合物であっても、上記条件

を満足するような螺旋ピッチの長い S C * 液晶組成物を得ることも可能であるが、一般的には、キラルドーパントの濃度が実用的な範囲では、螺旋ピッチが必ずしも上記条件を満足するとは限らない。その場合は、上記の好ましい範囲に螺旋ピッチを調整するために、S C 母体液晶に添加して、S C * 液晶組成物とした際に、N * 相に出現する螺旋の向きが、互いに相反する光学活性化合物を少なくとも 1種ずつ加えてキラルドーパントを調製することが必要である。

複数の光学活性化合物を含む S C * 液晶組成物の N * 相に出現する螺旋のピッチ P (μm) は各光学活性物質の濃度を C I、各単位濃度あたりの螺旋のピッチを P I (μm) とすると

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{P_{i,1}}$$

おり、(ここでは螺旋のピッチは右巻きを正、左巻きを負とする)、これを用いて S C * 液晶組成物の S A - N * 点 T * における P * を P I,1 とする時、

が説明する P * の値が小さい場合には、その添加量が S C 母体液晶に対して多くなり、これに伴なって S C * 液晶組成物の粘性が大きくなり、その結果、高発光性が得られなくなる傾向にあるので好ましくない。従って、本発明で使用するキラルドーパントとしては、S C 母体液晶に 1.0 重量 % 添加した場合に 1.0 nC/cm² 以上の P * を説明できるものが好ましく、5 重量 % 添加した場合に 0.5 nC/cm² 以上の P * を説明できるものが特に好ましい。

(実施例)

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨及び適用範囲は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例中、「%」は重量 % を表わす。また組成物の相転移温度の測定は、温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計 (DSC) を併用して行った。

実施例 1

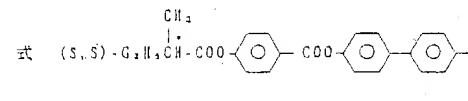
前記式 (VI - 7) の化合物 3.2.5 %、及び

$$\left| \frac{C_1}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{P_{i,1}}} \right| \leq \frac{1}{10} \quad \left(\text{好ましくは } \left| \frac{C_1}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{P_{i,1}}} \right| \leq \frac{1}{10} \right)$$

となるように C I を選べばよい。ここで P I,1 は N * 相を有する S C 母体液晶に各光学活性化合物を単位濃度添加することにより測定が可能である。実際には T * は各 C I によって変化するが、各光学活性化合物を S C 母体液晶中に、濃度 $\Sigma C I$ だけ添加したときの S A - N * 点の変化などから、かなり正確に類推できることが多く、推定値 T * とそれを用いて選ばれた組成物の T * とが大きく異なる場合には T * に換えて T * を用いて再度測定すればよい。

本発明で使用するキラルドーパントとしては、一定量の S A 母体液晶に添加することによって、ある程度以上の自発分極 (以下、P * と省略する) を説明することが必要である。

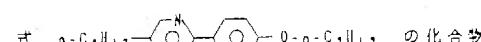
前述の如く、S C * 液晶組成物としては、その P * の値が、特に室温付近で 3 ~ 3.0 nC/cm² の範囲になるようにキラルドーパントの添加量を調整すればよい。しかしながら、キラルドーパント



式 CH_3
|
-O-CH-*a*-C_nH_{2*n*} の化合物 6.7.5 % からなる
N * 相に説明する螺旋ピッチが最も調整されたキラルドーパントを調製した。

このキラルドーパントは、6.4.5 °C 以下で N * 相を示す液晶組成物であった。

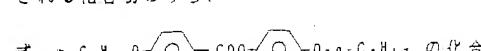
次に、前記一般式 (I - a - 1) で表わされる化合物のうち、



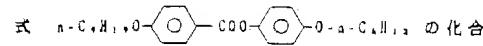
3.5 重量部及び



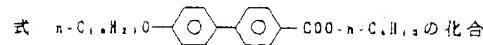
3.5 重量部と、前記一般式 (I - b - 1) で表わされる化合物のうち、



物 1.5 重量部、及び



物 1.5 重量部、及び前記一般式 (I-a-37) で表わされる化合物のうち、



物 1.0 重量部とからなる SC 母体液晶を調製した。

この SC 母体液晶 7.5 % 及び前記キラルドーパント 2.5 % からなる SC* 液晶組成物を調製したところ、5.6 °C 以下で SC* 相を、6.1.5 °C 以下で SA 相を、6.6 °C 以下で N* 相を各々示し、それ以上の温度で等方性液体 (I) 相となつた。この SC* 液晶組成物の N* 相における螺旋ピッチは、6.2 °C において 2.0 μm 以上と大きく、配向処理 (ポリイミドコーティング一ラビング) を施した約 2 μm のガラスセル内に充填し、I 相から徐冷すると極めて良好な配向性を示した。

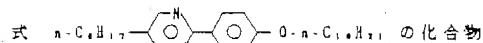
このセルを 2.6.5 °C に保ち、電界強度 1.0 V/ μm の 5.0 Hz の矩形波を印加して、その電気光

学応答速度を測定したところ、9.0 μs という高速応答性が確認できた。このときのチルト角は、2.6.5° であった。

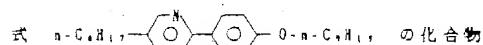
実施例 2

キラルドーパントとして SC 母体液晶に添加して SC* 液晶組成物とした際に、N* 相に右巻きの螺旋を出現させる化合物として、前記式 (VI-6) の化合物 (この化合物 1.0 % と上記母体液晶 9.0 % から成る SC* 液晶組成物の N* 相と出現させる螺旋ピッチは 6.0 °C において 4.7 μm である。) を 7.3 % と、左巻き螺旋を出現させる化合物として、前記式 (VI-14) の化合物 (この化合物 1.0 % と上記母体液晶 9.0 % から成る SC* 液晶組成物の N* 相に出現させる螺旋ピッチは 6.0 °C において 1.9 μm である) を 2.7 % を混合して、N* 相に出現させる螺旋ピッチが長く調整されたキラルドーパントを調製した。

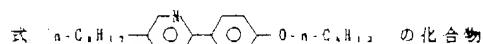
次に、前記一般式 (I-a-1) で表わされる化合物のうち、



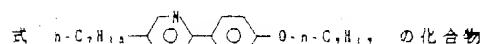
2.4 %、



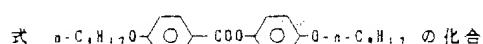
2.7 %、



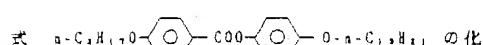
6 % 及び



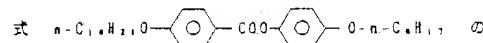
3 % と、及び前記一般式 (I-b-1) で表わされる化合物のうち、



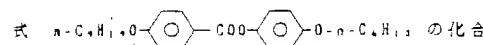
物 1.0 %、



合物 1.0 %、



化合物 1.0 % 及び



物 1.0 % とからなる SC 母体液晶を調製し、この SC 母体液晶 8.0 % と前記キラルドーパント 2.0 % からなる SC* 液晶組成物を調製した。この SC* 液晶組成物は良好な配向性を示し、実施例 1 と同様にして、その電気光学応答速度を測定したところ、2.5 °C で 3.8 μs という高速応答性を示し、そのときのチルト角は 2.9.9°、コントラストは良好であった。このときの目視分極を三角波法で測定したところ、2.2.9 nC/ cm^2 であった。この SC* 液晶組成物の融点は 3.3 °C で 5.8.5 °C まで SC* 相を、6.1.5 °C まで SA 相を、6.8 °C まで N* 相を各々示した。

(発明の効果)

本発明の強誘電性液晶組成物は、配向性及び高応答性に優れており、かつ、室温を含む広い温

特開平2-210892 (43)

度範囲で作動が可能な液晶材料である。

従って、本発明の強誘電性液晶組成物は、強誘電性スマートチップ液晶を利用した液晶デバイスの材料として極めて有用である。

代 理 人弁理士 高 橋 勝 利

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号
C 09 K 19/46		6516-4H
G 02 F 1/13	5 0 0	
1/137	1 0 1	

⑦発 明 者 濑 泽 宣 埼玉県川口市並木4-14-22
⑦発 明 者 糸 山 殿 千葉県佐倉市六崎1549-1-301